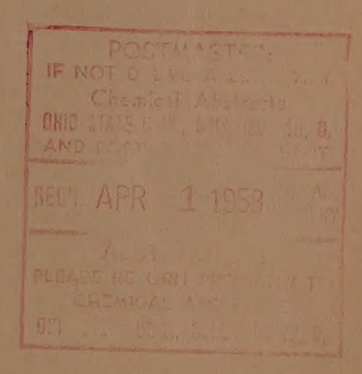
Izvest.
Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 2

ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1958

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 15/II-1958 Т-00284 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,96 Уч.-изд. л. 12,0 Тираж 3200 экз. Заказ 2379

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

В. А. КЛИМОВА и И. Ф. ДУБИНИНА

НОВЫЙ ВАРИАНТ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА ПО ДЮМА

При определении азота по методу Дюма необходимо произвести количественное окисление исследуемого соединения и одновременно получить весь азот в форме элементарного азота. Этого достигают, применяя наполнение трубки для сожжения из накаленной окиси меди как окислителя и накаленной металлической меди как восстановителя для окислов азота. Как окись меди, так и восстановленная медь применяются в этом методе в большом избытке. Мы считаем, что такой избыток окислителя и восстановителя приходится брать только потому, что способ, которым проводится сожжение вещества, выбран неудачно, а именно: сожжение проводится медленным испарением вещества в окислительную и восстановительную зоны, и несгоревшие осколки соединения или невосстановившиеся окислы азота могут быть при этом увлечены конвекцией горячих газов через наполнение трубки. Кроме того, продукты неполного окисления вещества могут конденсироваться в большом слое еще холодной части наполнения и, в некоторых случаях, химически взаимодействовать с ним, как это происходит, например, при анализе нитрилов, где наблюдается образование цианистой меди, из которой в процессе анализа так и не удается полностью выделить азот.

Этим методом не удается определять азот в нитрилах, нитратах серебра и щелочных металлов; ненадежные и непостоянные результаты могут получаться и при анализах нитросоединений с большим числом нитрогрупп, гетероциклических соединений, соединений с системой конденсированных колец, с ангулярными метильными группами, метилированных аминов и др.

В настоящее время предложено несколько модификаций микрометода Дюма [1—5], имеющих целью определение азота в такого рода соединениях. Почти все эти методы характеризуются значительным усложнением аппаратуры и методики и все же не всегда дают надежные результаты. Нам казалось вполне вероятным, что именно способ сожжения вещества является главной причиной неудач при анализе ряда классов азотсодержащих соединений, и что применение огромного избытка окислителя и восстановителя в методе Дюма вызывается только лишь стремлением обеспечить достаточный контакт между анализируемым соединением и накаленной частью наполнения. Если бы удалось проводить сожжение так, чтобы обеспечить полный и достаточно длительный контакт исследуемого соединения с небольшим количеством окислителя, а образовавшихся окислов азота также с небольшим количеством восстановителя, то не только отпала бы необходимость в столь громоздком наполнении трубки для сожжения, но и результаты определения в ряде соединений, не поддающихся анализу по методу Дюма, могли бы получаться вполне приемлемыми.

Интересную работу в этом направлении проделал Мартен [6]. Автор предложил освободить часть трубки от всякого наполнения. В пустую часть сожигательной трубки он помещает стаканчик, в котором находится навеска, покрытая слоем окиси меди, и ведет сожжение в этом стаканчике, подвигая горелку постепенно от открытого конца стаканчика к его закры-

той части. Мартен указывает, что при таком способе сожжения на наполнение поступают только газы. Этот способ разложения вещества надо признать вполне целесообразным. Однако Мартен, убрав из трубки часть наполнения, вторую половину трубки оставил все же без изменения, т. е. в трубке остались два слоя окиси меди, между которыми помещен слой металлической меди. Таким образом, в трубке, во-первых, остается слой окислителя на случай неполного сгорания вещества в стаканчике, и, во-вторых, восстановление окислов азота по-прежнему производится в сожигательной трубке большим избытком восстановителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы пришли к заключению, что при предложенной технике сожжения уже осуществляется достаточно хороший контакт вещества с окислителем, и поэтому нет необходимости в дополнительном слое окиси меди в сожигательной трубке. Кроме того, и восстановление окислов азота лучше было бы производить в том же стаканчике. Поэтому мы пошли дальше Мартена, освободив трубку от всякого наполнения, кроме короткого слоя гопкалита I, помещенного в обращенном к азотометру конце сожигательной трубки. Слоя гопкалита длиною 70 *мм* вполне достаточно для полного окисления окиси углерода при практически любой возможной в этом методе скорости прохождения газа через установку. Для полной гарантии окисления трудно горящих соединений мы считали полезным прибавлять к окиси меди небольшое количество окиси никеля. Таким образом, по предлагаемому нами методу сожжение вещества и восстановление окислов азота производятся в стаканчике для навески, помещенном в пустую сожигательную трубку. В качестве окислителя применяется смесь проволокообразной окиси меди с порошком окиси никеля (100 + 1), восстановителем же служит проволокообразная медь, предварительно восстановленная в токе водорода при 400—500°. По сравнению с методом Дюма, количество окиси меди уменьшается в 15 раз, а восстановленной меди — в 4 раза.

Предлагаемый метод позволяет устранить некоторые недостатки общепринятого микрометода Дюма. Так, при сожжении по нашему способу газы выходят из стаканчика лишь постепенно, уже после сгорания и восстановления окислов азота. Приведенные ниже экспериментальные данные показывают, что нам удалось обеспечить вполне достаточный контакт при малых количествах как окислителя, так и восстановителя. Кроме того, то обстоятельство, что при сожжении печь движется навстречу парам вещества, создает вообще более благоприятные условия сожжения, так как пары вещества и продукты термического распада и горения попадают не в холодный, а в раскаленный слой наполнения и сразу же реагируют в нем. Это, во-первых, убыстряет сожжение, во-вторых, устраняет возможность распределения вещества по трубке, которое иногда имеет место в методе Дюма. Последнее обстоятельство играет, по-видимому, решающую роль при анализе нитрилов. При сожжении в стаканчике цианистая медь (CuCN) либо вообще не образуется, либо количественно разрушается при прокаливании. Отсутствие большого избытка окислителя и восстановителя, естественно, устраняет связанные с ними ошибки, позволяет обходиться небольшим количеством окиси меди и сохраняет кварцевую трубку от коррозии.

Предлагаемый метод был проверен на многочисленных соединениях. Во всех случаях были получены хорошие результаты; некоторые из них приведены в таблице.

Примененная нами установка (фигура) состоит из аппарата Киппа для получения углекислого газа, сожигательной трубки длиной 400 *мм* и внутренним диаметром 10 *мм*, в конце которой, обращенном к азотометру, помещен слой гопкалита длиной 70 *мм*, крана с нарезкой, азотометра с

№ по пор.	Наименование вещества	Содержание азота в %				
		вычислено	найдено по предлагаемому методу	отклонения	найдено по методу Дюма	отклонения
1	Нитрат серебра	8,23	8,20	—0,03	7,20	—1,03
			8,24	+0,01	6,39	—1,84
2	Дипикрат 2-(диметиламинометил)-		17,49	+0,04	12,74	+0,29
	циклогексилдиметиламина	17,45	17,42	—0,03	17,50	+0,05
3	Хлоргидрат 4-оксодекагидро-		7,56	+0,17	7,94	+0,57
	хинолина	7,37	7,41	+0,02	8,12	+0,75
4	Йодметилат N-пиперидил-α-тенил-		4,47	+0,14	3,89	—0,54
	метана	4,38	4,26	—0,07	3,86	—0,47
5	1-(2-Бромэтинил)-1-(2-цианэтокси)-		5,61	+0,14		
	циклогексан	5,47	5,56	+0,09	—	—

50%-ным раствором едкого кали и двух печей. Печь длиной 60 *мм* в течение всего рабочего дня поддерживает температуру слоя гопкалита при 150°. Вторая печь длиной 140 *мм* на 800° служит для проведения сожжения.

Навеска берется в кварцевом стаканчике, имеющем форму пробирки длиной 90 *мм* и внутренним диаметром 5 *мм*. Поверх навески насыпают смесь окиси меди и окиси никеля (100 : 1). Встряхивая стаканчик, навеску перемешивают с первыми порциями смеси, а затем наполняют его немного более чем до половины. Остальную часть стаканчика наполняют восстановленной медью*. Одна и та же порция меди может быть использована

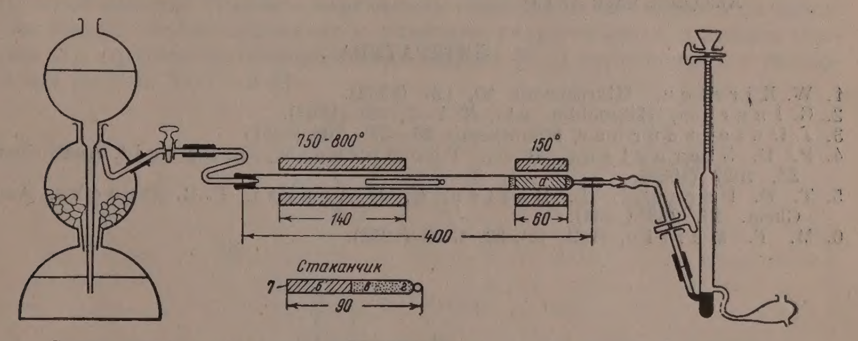


Схема установки (размеры в миллиметрах): *а* — гопкалит; *б* — медь; *в* — окись меди; *г* — окись меди и окись никеля, смешанные с веществом

несколько раз, так как практически она окисляется лишь в небольшом слое. Однако многократное прокаливание приводит к изменению структуры ее поверхности и к уменьшению ее химической активности. Поэтому, если медь приобрела металлический блеск, ее следует заменить свежей порцией.

Наполненный стаканчик помещают посредине сожигательной трубки, открытым концом к аппарату Киппа. Далее вытесняют из системы воздух током двуокиси углерода так же, как это рекомендовано в микрометоде Дюма. После этого закрывают кран аппарата Киппа и надвигают сожигательную печь, нагретую до 750—800°, на трубку так, чтобы половина стаканчика, обращенная к аппарату Киппа, оказалась внутри печи. Азотометр должен быть при этом наполнен раствором щелочи. На ту часть трубки, в которой находится закрытый конец стаканчика, кладут тампон из мокрой ваты или кусок льда. Такое охлаждение особенно полезно при

* Восстановление окиси меди производят при 400—500° в токе водорода. Приготовленная таким образом медь получается достаточно активной.

анализе летучих или легко разлагающихся веществ. Печь для сожжения постепенно продвигают в направлении к закрытому концу стаканчика, т. е. к навеске вещества.

Скорость сожжения регулируется движением печи так же, как и в методе Дюма, т. е. в азотометре за две минуты должен выделяться один пузырек. Когда печь продвинута настолько, что закрытый конец стаканчика находится уже в самой раскаленной ее части и выделение пузырьков в азотометре прекращается, начинается вытеснение газов в азотометр. Сожигательная печь снимается лишь в конце вытеснения. Дальнейшие операции и расчеты результатов анализа те же, что и в микрометоде Дюма.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая модификация микрометода Дюма.
2. Установлено, что при проведении сожжения в стаканчике для взятия навески нет необходимости иметь наполнение в сожигательной трубке, кроме короткого слоя гопкалита, так как для полного окисления соединения и восстановления окислов азота достаточно короткой зоны наполнения, помещенной в стаканчик.
3. Показано, что предложенным методом можно получать хорошие результаты анализа (точность метода ±0,2%) даже в трудно сжигаемых соединениях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kirsten, Mikrochemie 40, 121 (1952).
2. G. Ingram, Mikrochim. acta, № 1—2, 131 (1953).
3. J. Unterzaucher, Mikrochemie 36—37, 706 (1951)
4. P. D. Sternglanz, R. C. Thompson, W. L. Savell, Anal. Chem. 23, 1027 (1951).
5. T. D. Parks, E. L. Bastin, E. J. Agazzi, F. R. Brooks, Anal. Chem. 26, 229 (1954).
6. M. F. Martin, Bull. (5), 20, C 65 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 2

А. А. БАЛАНДИН, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. В. НИКИФОРОВА

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ И ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

СООБЩЕНИЕ. 2. ГИДРИРОВАНИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА, ТРЕТИЧНОБУТИЛПЕРБЕНЗОАТА И ГИДРОПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСЕНА

В предыдущем сообщении [1] было показано на примере гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси и гидроперекиси тетралина, что органические перекисные соединения способны легко подвергаться гидрогенолизу над никелевым катализатором, что находится в согласии с мультиплетной теорией. Вместе с тем было обнаружено значительное влияние строения перекисных соединений на скорость реакции. В настоящей статье описывается кинетика гидрогенолиза перекиси бензоила (I), третичнобутилпербензоата (II) на Ni и гидроперекиси циклогексена (III) на Ni, Pd и Pt:

$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5$

(I)

$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(CH_3)_3$

(II)

$C_6H_9-O-O-H$

(III)

Тем самым пополняются наши сведения о влиянии строения на каталитическую реакционноспособность. Одновременно на этих примерах можно экспериментально проследить последовательность реакций на Ni и сравнить ее с последовательностью, теоретически выведенной ранее на основании мультиплетной теории. Опыты настоящей работы показывают, что в соединениях (I) и (II) разрывается только связь O—O. Наблюдаемая наименьшая прочность этой связи на Ni соответствует требованию теории, потому что величина $-E$ для связи O—O ($-E = -14$) меньше, чем для остальных межатомных связей в молекулах (I) и (II): $-E = 10$ для C=O; $-E = 20$ [2] для бензольной связи; $-E = 17$ для C—O и $-E = 48{,}5$ для C—C, где $-E$ есть высота энергетического барьера реакции в килокалориях.

В случае гидрогенизации гидроперекиси циклогексена (III) мы впервые имеем возможность сравнить легкость разрыва перекисной связи —O—O— и π-связи C=C в присутствии водорода на никеле. Опыт показывает, что перекисная связь и здесь реагирует в первую очередь в полном согласии с требованиями мультиплетной теории, так как при гидрировании $-E = -14$ для связи —O—O— и $-E = 2{,}9$ для π-связи C=C,

В самом деле, согласно уравнениям мультиплетной теории для группы атомов, соприкасающихся с катализатором и реагирующих при этом

$$\begin{matrix} -\mathrm{O} & \mathrm{H} \\ | & | \\ -\mathrm{O} & \mathrm{H} \end{matrix} \rightarrow M \rightarrow \begin{matrix} -\mathrm{O}-\mathrm{H} \\ \\ -\mathrm{O}-\mathrm{H} \end{matrix}$$

теплота образования E' и распада E'' мультиплетного комплекса M на Ni будет

$$E_1' = -Q_{\mathrm{O-O}} - Q_{\mathrm{H-H}} + 2Q_{\mathrm{O-Ni}} + 2Q_{\mathrm{H-Ni}} =$$
$$= -47 - 104,2 + 2 \cdot 48,5 + 2 \cdot 55 = 55,8;$$
$$E_1'' = 2Q_{\mathrm{O-H}} - 2Q_{\mathrm{O-Ni}} - 2Q_{\mathrm{HNi}} = 2 \cdot 110,6 - 2 \cdot 48,5 - 2 \cdot 55 = 14,2,$$

а для группы атомов

$$\begin{matrix} >\mathrm{C} & \mathrm{H} \\ \| & | \\ >\mathrm{C} & \mathrm{H} \end{matrix} \rightarrow M' \rightarrow \begin{matrix} >\mathrm{C}-\mathrm{H} \\ | \\ >\mathrm{C}-\mathrm{H} \end{matrix}$$

соответственно

$$E_2' = -Q_{\mathrm{C=C}} - Q_{\mathrm{H-H}} + 2Q_{=\mathrm{CNi}} + 2Q_{\mathrm{HNi}} =$$
$$= -46,7 - 104,2 + 2 \cdot 19 + 2 \cdot 55 = -2,9;$$
$$E_2'' = 2Q_{\mathrm{C-H}} - 2Q_{=\mathrm{CNi}} - 2Q_{\mathrm{HNi}} = 2 \cdot 90,5 - 2 \cdot 19 - 2 \cdot 55 = 30,1.$$

где Q — энергии связи, численное значение которых взято из [3].

Скорость первой реакции определяется величиной $-E_1'' = -14,2$, так как она меньше E_1', а скорость второй реакции определяется барьером $-E_2' = 2,9$, так как она меньше E_2''. Но, согласно мультиплетной теории, из двух реакций легче идет та, у которой $(-E)$ меньше. Здесь $(-E_1'') < (-E_2')$, и, следовательно, согласно теории, перекисная связь O — O на никеле должна реагировать с водородом раньше, чем π-связь C=C. Опыт подтверждает этот теоретический вывод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гидроперекиси циклогексена. Строение гидроперекиси циклогексена было установлено Гоком и Шрадером [4] и Григе [5]. В литературе приводится большое число методов получения гидроперекиси циклогексена [4—14]. Почти все методы сводятся к окислению циклогексена молекулярным кислородом или кислородом воздуха. В большинстве случаев сообщается о длительности процесса окисления и о малых выводах гидроперекиси. Так, например, Гок и Шрадер [4] сообщают, что при встряхивании циклогексена в течение 200 *ч* в колбе в атмосфере кислорода при 30—35° выход перекиси составляет менее 20%. Григе с сотрудниками [5] этот же процесс проводили в кварцевой колбе фотохимическим путем, что сократило время реакции до 24 *ч*.

Методы простого и фотохимического автоокисления без применения инициаторов или катализаторов неудобны вследствие сравнительной сложности аппаратуры, длительности процесса и низких выходов. Одно из первых указаний на применение в процессе окисления катализаторов содержится в английском патенте [12], где сообщается о возможности применения в качестве катализаторов соединений тяжелых металлов (Mn, V, Co, Pb, Fe, Ni, Cu, Cr, Hg), окисей этих металлов, их гидроокисей или солей органических кислот, растворимых в окисляемом веществе. При этом катализатор берется в количестве 0,15—0,8%, температура процесса — до 45°, время реакции ~20 *ч*, выход 19—30%.

Нами был использован с небольшими изменениями метод [13], по которому окисление циклогексена проводилось молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта. 60 *г* циклогексена высокой степени чистоты [т. кип. 82,5° (758 *мм*); n_D^{21} 1,4450] помещалось в утку, туда же добавлялось 0,2 *г* стеарата кобальта, кислород поступал в утку через склянку с 50%-ным раствором едкого кали, склянку с хлористым кальцием и натронной известью и склянку с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора. Утка термостатировалась при 45° и встряхивалась на качалке. Процесс длился 6 *ч* (выход окисленного продукта по кислороду до 25%), после чего продукт реакции разгонялся под вакуумом. Отбиралась фракция с т. кип. 60—65° (1 *мм*); продукт накапливался и разгонялся при 0,1 *мм*. Полученный препарат перекиси имел т. кип. 48° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4908; d_4^{20} 1,0600.

Следует отметить, что получение чистой гидроперекиси циклогексена представляет значительную трудность вследствие нестойкости ее в обычных условиях [4, 5, 11]. Этим объясняется, почему в литературе приводятся различные значения констант этой перекиси: т. кип. 48—50° (0,3 *мм*); d_4^{20} 1,051 [4]; т. кип. 51° (0,3 *мм*); d_4^{20} 1,0588; n_D^{20} 1,4831 [5]; т. кип. 48° (0,1 *мм*); d_4^{20} 1,0638; n_D^{20} 1,4900 [10]; т. кип. 65° (1 *мм*); d_4^{20} 1,0537; n_D^{20} 1,4898 [13]; т. кип. 20° (10^{-4} *мм*); n_D^{20} 1,4896 [6]; т. кип. 66—67° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4887; d_{20}^{20} 1,0310—1,0400 [11]. Хотя хранение на воздухе при комнатной температуре приводит к быстрому разложению перекиси, однако, как оказалось, при температуре не выше —5° в пирексовой колбе гидроперекись оказывается стабильной в течение месяцев.

Чистая перекись бензоила была получена очисткой технического продукта — двукратной перекристаллизацией из холодного хлороформа с метиловым спиртом [15] с последующей сушкой в вакууме. Препарат третичнобутилпербензоата был любезно предоставлен нам Мещеряковым и имел следующие константы: т. кип. 84° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0413

Найдено %: C 68,00; H 7,24
$C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 68,04; H 7,22

Методика анализа. При определении активного кислорода в исследуемых перекисях йодометрический и станнометрический методы, описанные в [14], давали сильно заниженные результаты по сравнению с полным количеством водорода, идущего на гидрирование такой же навески перекиси. Хорошие результаты для перекиси бензоила дал видоизмененный метод Вибаута [16]. Ход определения перекиси, по Вибауту, приводится ниже.

В коническую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную стеклянным шлифом с краном и ловушкой с водой, вносилось 1,5 *г* $NaHCO_3$ и 20 *мл* технической ледяной уксусной кислоты. Маленькая колбочка с раствором перекиси бензоила (~0,4 *м-мол* чистого вещества) помещалась в вертикальном положении в большую колбу с раствором уксусной кислоты. Затем к уксусной кислоте в большой колбе добавлялось 5 *мл* раствора KJ (2 *г*), и колба соединялась с ловушкой. После того как перестанет выделяться CO_2, содержимое маленькой колбочки смешивалось при встряхивании с раствором CH_3COOH — KJ. Смесь выдерживалась в темноте с течение 10 *мин* при 70°, добавлялось 50 *мл* воды и титровалось раствором $Na_2S_2O_3$ (0,05 *N*), добавляя в конце титрования 5 *мл* раствора крахмала. Полное количество водорода на гидрирование навески перекиси соответствовало содержанию перекиси, определенному аналитически.

Для анализа непредельных перекисей в литературе не описано сколько-нибудь надежных методов. Определение гидроперекиси циклогексена, по Вибауту [16], дало результаты, совершенно не соответствовавшие полному количеству водорода для гидрирования. Для анализа гидроперекиси нами был применен видоизмененный станнометрический метод

Барнарда [6]. Ход определения заключается в следующем: 1 *мл* исследуемого раствора, содержащий около 0,75 *мг-экв* перекиси, приливался к 10 *мл* технической ледяной CH_3COOH в 250-миллиметровой круглодонной колбе с пришлифованным краном. Туда же быстро добавлялось из бюретки 15 *мл* 0,1 *N* раствора $SnCl_2$, колба немедленно эвакуировалась до 20 *мм* и наполнялась азотом, затем снова эвакуировалась и снова наполнялась азотом. Колба оставалась стоять при комнатной температуре в течение часа, затем добавлялся кипящий раствор, содержащий 5 *мл* раствора железоаммонийных квасцов (200 *г* в 1 *л* воды), 1 *г* NH_4Cl и 45 *мл* воды. Смесь нагревалась при 75° на водяной бане в течение 30 *сек*, быстро охлаждалась, затем к смеси добавлялось 10 *мл* раствора H_3PO_4 и H_2SO_4 (75 *мл* H_3PO_4 + 75 *мл* H_2SO_4 + 350 *мл* H_2O). Двувалентное железо оттитровывалось 0,05 *N* раствором $K_2Cr_2O_7$ в присутствии 10 капель раствора дифениламина в качестве индикатора (1%-ный раствор дифениламина в концентрированной H_2SO_4). Конец титрования определялся по резкому переходу от зеленого к фиолетовому. Содержание гидроперекиси циклогексена при определении, по Барнарду, составило 80—83%. Метод Барнарда для третичнобутилпербензоата и гидроперекиси изопропилбензола давал результаты, соответствующие теоретическим данным.

Гидрирование перекисей и приготовление катализаторов проводились по методике, описанной в [1]. Все объемы водорода приводились к НТД. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора. Утка термостатировалась. Скорость перемешивания во всех опытах составляла 1000 односторонних качаний в 1 *мин*. Порядок и константы скорости реакций определялись по главной части кинетической кривой. Выборочные контрольные опыты с перекисью бензоила и третичнобутилпербензоатом показали, что в отсутствие катализаторов исследуемые перекисные соединения устойчивы в условиях опытов.

Гидрирование перекиси бензоила. Перекись бензоила плохо растворима в спиртах, диоксане, анизоле, бутиловом эфире, поэтому был приготовлен ее раствор в бензоле. Для каждого опыта бралась навеска перекиси в 0,44 *г* в 20 *мл* растворителя — бензола. Гидрирование проводилось в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора. Было найдено, что при проведении последовательно нескольких опытов на одной и той же порции катализатора скорость реакции снижается. Поэтому в дальнейшем каждый опыт проводился на свежей порции катализатора. Во всех опытах расход водорода соответствовал теоретическому.

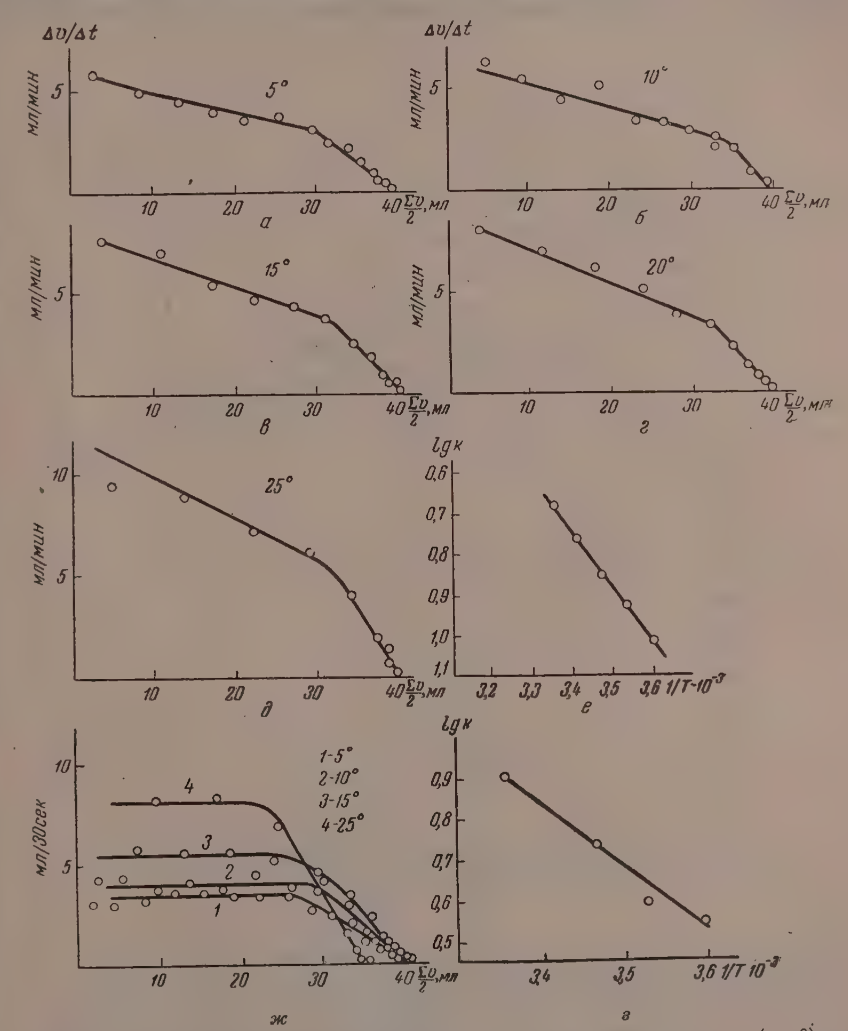
Как видно из фиг. 1, гидрирование перекиси бензоила на скелетном никелевом катализаторе протекает по первому порядку. На фиг. 1 (*а—д*) приведены кинетические кривые гидрирования перекиси бензоила при 5, 10, 15, 20 и 25°. С повышением температуры скорость реакции возрастает. Константы скорости реакции составляют соответственно 0,100, 0,121, 0,144, 0,176 и 0,211 $мин^{-1}$. Кажущаяся энергия активации в интервале 5—25° равна приблизительно 6,5 *ккал/мол* (фиг. 1,*е*).

Ранее было найдено [1], что при донасыщении катализатора водородом в спирте и последующем гидрировании в бензоле или циклогексане кривая гидрирования имеет характер кривой гидрирования в спиртовой среде. Поэтому было проведено гидрирование перекиси бензоила в бензольном растворе после предварительного донасыщения катализатора водородом в спирте.

Результаты гидрирования представлены на фиг. 1, *ж*. Как видно из фиг. 1, *ж*, реакция в этом случае протекает по нулевому порядку. Константы скорости реакции при 5, 10, 15 и 25° равны соответственно 3,5; 4,0; 5,5 и 8,2 *мл/мин*, а кажущаяся энергия активации в интервале 5—25° равна приблизительно 7,2 *ккал/мол* (фиг. 1,*з*).

Гидрирование третичнобутилпербензоата. Гидрирование третичнобутилпербензоата проводилось в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора. Для каждого опыта бралась навеска перекиси 0,584 *г*

в 15 *мл* этилового спирта. Кинетические кривые гидрирования третичнобутилпербензоата при 6,5, 11, 16, 20 и 35° приведены на фиг. 2, *а*. Константы скорости реакций равны соответственно 0,0706, 0,0811, 0,119, 0,160 и 0,230 $мин^{-1}$. Кажущаяся энергия активации в интервале 6,5—20° равна

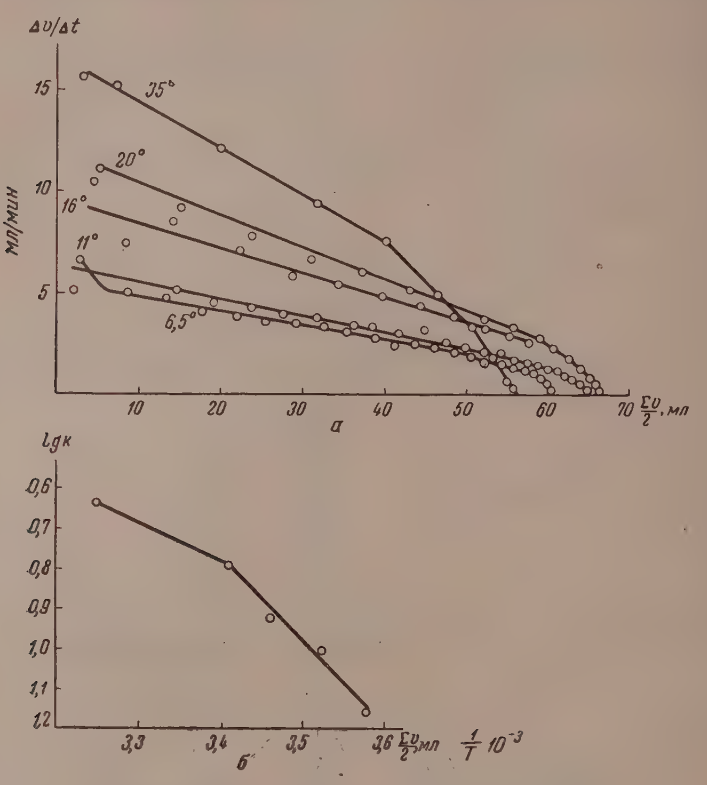


Фиг. 1. Гидрирование перекиси бензоила на никелевом катализаторе: (*а—д*)— кинетические кривые гидрирования перекиси в бензоле при разных температурах; *е* — энергия активации гидрирования перекиси в бензоле; *ж* — кинетические кривые гидрирования перекиси в растворителе бензол + этиловый спирт; *з* — энергия активации гидрирования перекиси в растворителе бензол + этиловый спирт

приблизительно 9,4 *ккал/мол* (фиг. 2,*б*). Расход водорода в опытах соответствовал теоретическому.

Гидрирование гидроперекиси циклогексена. Кроме скелетного никеля применялись в качестве катализатора Pd-чернь, хранившаяся на воздухе в течение 13 месяцев, а также Pt-чернь, хранившаяся до ее использования на воздухе в течение 6 месяцев (1-й образец) и приготовленная непосредственно перед употреблением (2-й образец). В качестве растворителя применялся 96%-ный этиловый спирт (15 *мл* для каждого опыта).

Навеска гидроперекиси для каждого опыта составляла 0,203—0,212 *г* с содержанием чистой перекиси 82,8% (по анализу). Полное количество водорода, израсходованного при гидрировании гидроперекиси циклогексена, соответствовало необходимому для ее восстановления до циклогексанола. Так, при гидрировании в присутствии 0,5 *г* скелетного никеля



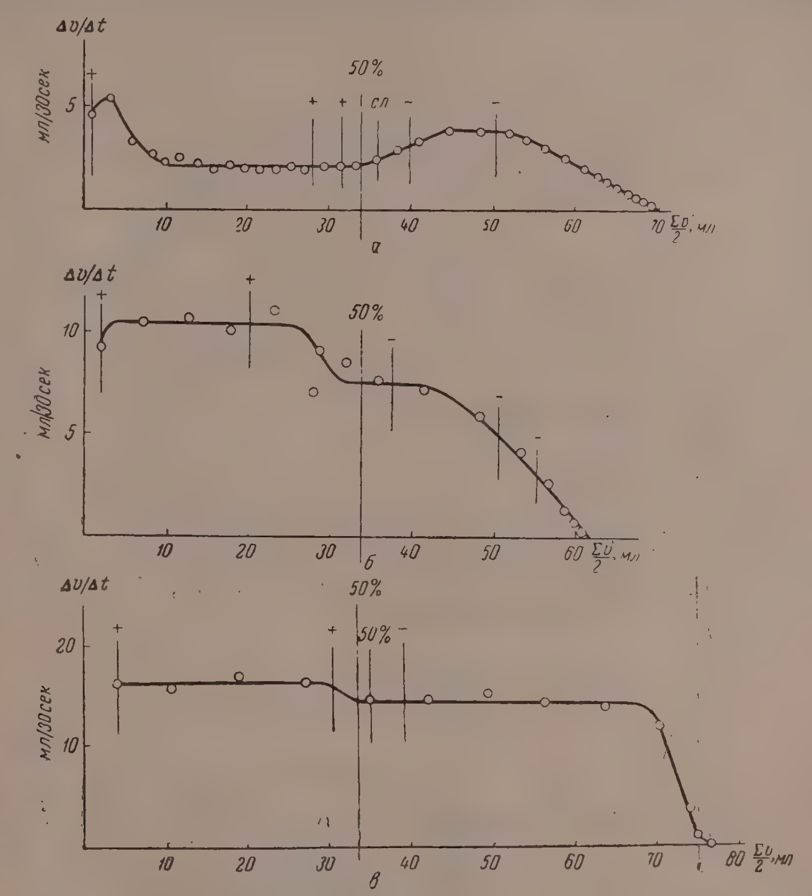
Фиг. 2. Гидрирование трет.бутилпербензоата на никеле: *а* — кинетические кривые гидрирования при разных температурах; *б* — энергия активации гидрирования перекиси

0,212 *г* гидроперекиси в ряде опытов поглотилось 66,9, 73,3, 71,6, 72,6, 73,8 *мл* (НТД) H_2, теорет. 69 *мл*.

Кинетическая кривая реакции гидрирования гидроперекиси циклогексена (0,212 *г*) в присутствии 0,5 *г* скелетного никеля изображена на фиг. 3,*а*. Были проведены опыты, в которых после поглощения 28,5, 31,7, 35,9, 40,1 и 50 *мл* (НТД) водорода из утки отбиралось по 0,5 *мл* раствора и добавлялось к весьма чувствительному реактиву на перекиси—тиоцианату [15], позволявшему определять даже следы перекиси. Оказалось, что в первую очередь гидрируется перекисная группа, а затем двойная связь, причем скорость гидрирования двойной связи гораздо больше, чем скорость гидрирования перекисной группы. Обе функциональные группы гидрируются по нулевому порядку, и, следовательно, скорости равны константам скорости реакции. Однако последние, как показывает теория гидрогенизации [17], кроме истинных констант скоростей реакции k содержат адсорбционные коэффициенты.

Возникает вопрос о том, у какой из рассматриваемых двух реакций истинная константа скорости больше. Теория гидрогенизации [17] рас-

сматривает два рода активных центров—активирующих гидрируемое вещество и активирующих водород. Согласно этой теории, в смеси двух непредельных соединений первым гидрируется то соединение, у которого больше величина kb' (где b' — коэффициент адсорбции гидрируемого вещества на центрах, активирующих последнее). Однако константа ско-



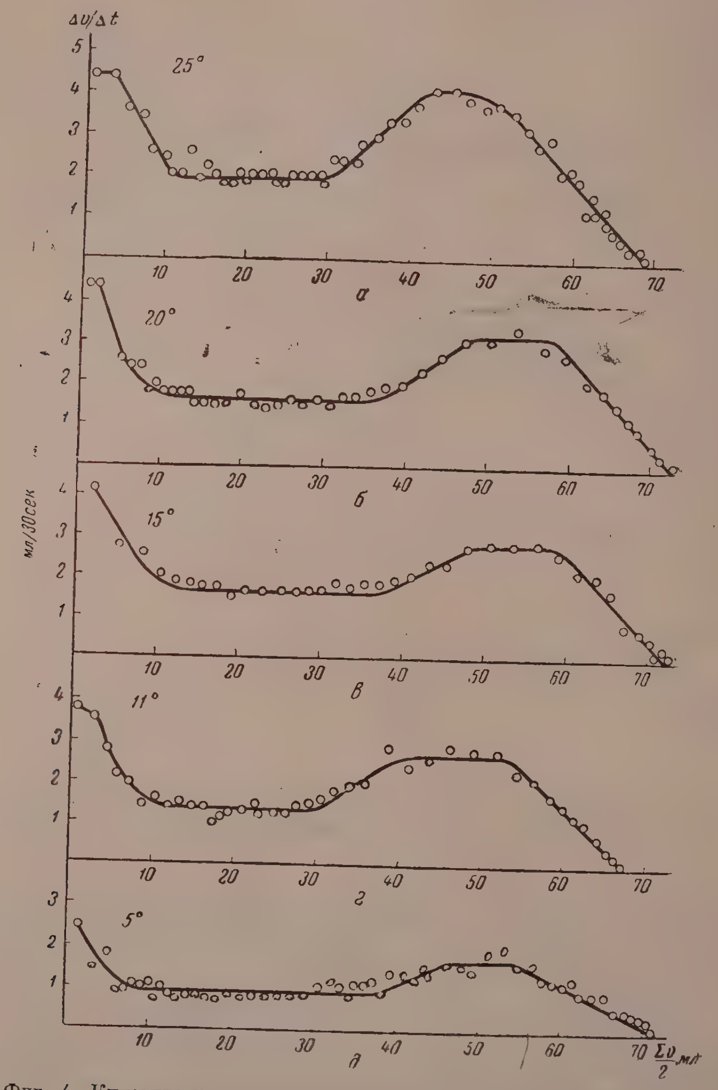
Фиг. 3. Последовательность гидрирования функциональных групп гидроперекиси циклогексена: *а* — на скелетном никеле; *б* — на Pd-черни; *в* — на Pt-черни (+ — перекись обнаружена; *сл* — следы перекиси; — перекиси нет)

рости реакции более восприимчива, чем адсорбционная способность, к изменению природы молекул. Поэтому изменение величины kb' для разных соединений должно в основном определяться величиной k. Таким образом, опыт показывает, что на никеле истинная константа скорости гидрогенолиза перекисной связи k_1 больше, чем истинная константа скорости гидрогенизации олефиновой связи k_2. Это находится в полном согласии с предвидением мультиплетной теории (см. введение).

В отличие от констант скоростей самые скорости реакций нулевого порядка двух соединений относятся друг к другу [17], как

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 b_1'}{k_2 b_2'} \cdot \frac{b_2 - c_2}{b_1 - c_1}, \qquad (1)$$

где b и c — соответственно коэффициенты адсорбции гидрируемого вещества и продукта реакции на центрах, активирующих водород, а значки показывают, к какому веществу — первому или второму — относятся данные величины. Поэтому скорость первой реакции может быть как больше, так и меньше скорости второй реакции. Если $k_1 b_1 > k_2 b'_2$, то скорость



Фиг. 4. Кинетические кривые гидрирования гидроперекиси циклогексена на никеле при разных температурах

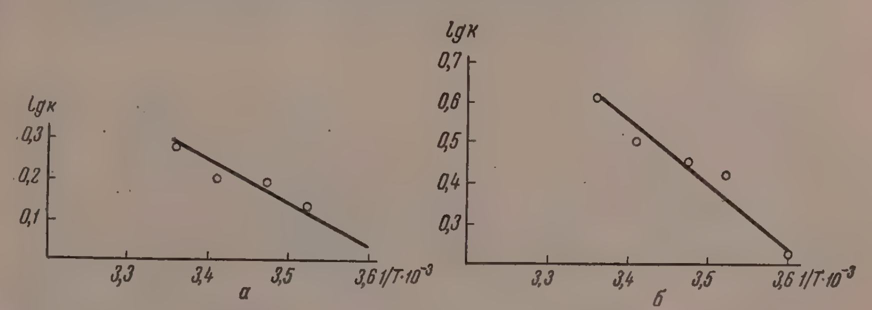
второй реакции v_2 будет больше, чем v_1 тогда, когда избыток адсорбционной способности гидрируемого вещества над адсорбционной способностью продукта реакции на центрах, активирующих водород, у первого вещества будет значительно больше, чем у второго. Действительно, из уравнения (1) следует, что

$$\frac{v_1}{v_2} < 1, \quad \text{если} \quad \frac{b_1 - c_1}{b_2 - c_2} > \frac{k_1 b'_1}{k_2 b'_2}. \qquad (2)$$

В этом рассмотрении мы имеем полное основание заменить смесь двух веществ с разными реагирующими функциональными группами одним сложным веществом, содержащим те же две группы, которыми оно может поворачиваться к поверхности катализатора с различной вероятностью, зависящей от адсорбционной способности этих групп, т. е. пропорциональной их адсорбционным коэффициентам. Кроме того, одна из двух реакций может быть реакцией не гидрогенизации, а гидрогенолиза, поскольку дублетные схемы этих двух реакций очень похожи друг на друга (см. выше). Интересно, что на поверхности, активирующей водород, разность адсорбционных коэффициентов перекисного соединения b_1 и спирта c_1 оказывается большей, чем олефина b_2 и парафина c_2 [ср. уравнение (2)]. Возможно, это объясняется наличием в молекуле перекиси двух адсорбционно активных атомов кислорода, тогда как в молекуле спирта атом кислорода один.

При гидрировании гидроперекиси циклогексена на Pd-черни (0,1 *г*) наблюдалась такая же последовательность в гидрировании функциональных групп, как и на никеле. Скорость гидрирования двойной связи меньше скорости гидрирования перекисной группы. Кинетические данные приведены на фиг. 3,*б*. При гидрировании гидроперекиси циклогексена в присутствии 0,1 *г* Pt-черни (образец 1) сохраняется такая же последовательность гидрирования функциональных групп; скорость гидрирования двойной связи несколько ниже, чем для перекисной группы (рис. 3,*в*). Во всех случаях наблюдается отчетливый излом кривой в том месте, где кончает гидрироваться перекисная группа и начинает гидрироваться двойная связь.

Влияние температуры на скорость гидрирования гидроперекиси циклогексена на никелевом катализаторе. Гидрирование гидроперекиси (0,212 *г*) проводилось в присутствии 0,5 *г* скелетного никелевого катализатора при температурах 5, 11, 15, 20 и 25°. Кинетические кривые приведены на фиг. 4. Константы скорости соответственно равны: 1) для перкисной груп-

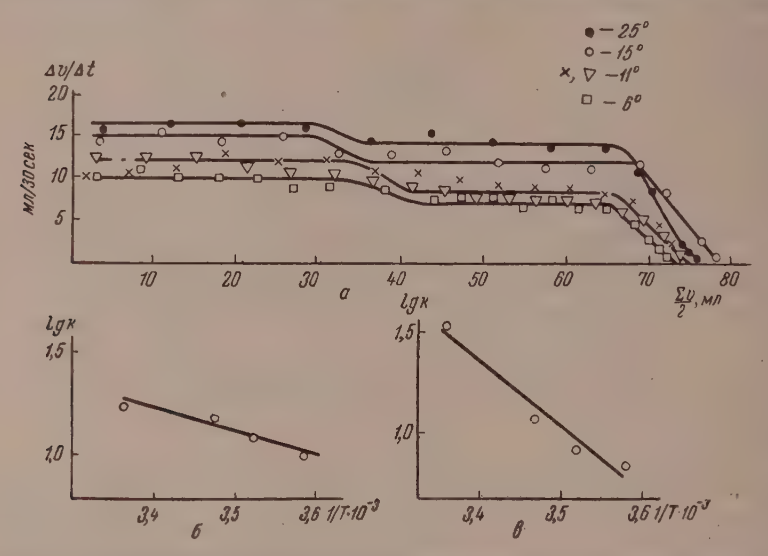


Фиг. 5. Энергия активации гидрирования гидроперекиси циклогексена: *а* — для перекисной группы; *б* — для двойной связи

пы 0,9, 1,35, 1,55, 1,6 и 1,9 *мл*/30 *сек*; 2) для двойной связи 1,7, 2,65, 2,8, 3,2 и 4,1 *мл*/30 *сек*. Вычисленная по этим данным кажущаяся энергия активации в интервале 5—25° приблизительно равна для перекисной группы 5,0 *ккал*/*мол* и для двойной связи 7,3 *ккал*/*мол* (фиг. 5).

Гидрирование гидроперекиси циклогексена на Pd-черни и на Pt-черни. Сначала были поставлены опыты по выяснению стабильности Pd- и Pt-черней в последовательно проводимых опытах. При проведении четырех последовательных опытов на одной и той же порции (0,1 *г*) Pt-черни (образец 1) было найдено, что активность Pt-черни остается постоянной только в первых двух опытах, а затем начинает падать. После каждого опыта как Pd-чернь, так и Pt-чернь промывались 2 раза перегнанным эфиром (по 15 *мл*) и 2 раза этиловым спиртом (по 15 *мл*), после чего донасыщались водородом, как обычно, в спирте в течение 20 *мин*.

Гидрирование гидроперекиси циклогексена в присутствии 0,1 *г* Pt-черни (1-й образец) проводилось при температурах 6, 11, 15 и 25°. Кинетические кривые приведены на фиг. 6,*а*. Константы скорости реакции соответственно равны — для перекисной группы: 9,7, 12,4, 15,0 и 16,5 *мл*/ /30 *сек* и для двойной связи — 7,0, 8,25, 11,7 и 14,2 *мл*/30 *сек*. Кажущаяся энергия активации в интервале 6—25° приблизительно равна 5,3 *ккал*/*мол* для перекисной группы и 14,4 *ккал*/*мол* для двойной связи (фиг. 6,*б*, *в*).



Фиг. 6. Гидрирование гидроперекиси циклогексена на Pt-черни (образец 1): *а* — кинетические кривые гидрирования при разных температурах; *б* — энергия активации гидрирования перекисной группы; *в* — энергия активации гидрирования двойной связи

При гидрировании гидроперекиси циклогексена в присутствии 2-го образца Pt-черни (0,1 *г*) в тех же условиях, что и для первого образца, была получена кинетическая кривая, на которой не было излома в момент полного гидрирования перекисной группы. Скорость гидрирования сохранялась постоянной в течение всего процесса; реакция шла по нулевому порядку; константа скорости реакции при 5° равнялась 3,4 *мл*/30 *сек*. Было проведено несколько опытов с навесками Pt-черни в 0,05 *г*. Во всех опытах реакция шла с постоянной скоростью для обеих функциональных групп.

Гидрирование гидроперекиси циклогексена (0,212 *г*) производилось при температурах 10, 15, и 20° Константы скорости реакции соответственно равны 4,5, 5,0, 5,2 *мл*/30 *сек*. Вычисленная по этим данным кажущаяся энергия активации ε приблизительно равна 2,5 *ккал*/*мол*.

Сводка полученных нами результатов по кинетике гидрирования органических перекисных соединений над никелем приведена в таблице, куда включены также данные работы [1].

Из таблицы видно следующее. По порядку реакции соединения разделяются на гидрирующиеся по нулевому и по первому порядку. Внутри каждой из этих групп строение перекиси в общем сравнительно мало влияет на наблюдаемые константы скорости реакции для 1 *г* никеля, которые при 20° колеблются приблизительно от 5 до 30 *мл*/*мин* для реакций нулевого порядка и от 0,3 до 1,7 $мин^{-1}$ для реакций первого порядка. Влияние температуры хорошо заметно, однако кажущиеся энергии активации ε, в согласии с теорией, невелики: 5—7 *ккал*/*мол*. Природа растворителя сильно влияет на ход реакции. Так, например, гидроперекись тетралина

Таблица

Кинетика гидрирования перекисей на никеле

Наименование перекиси	Растворитель	Температура гидрирования в °C	Константа скорости в *мл/мин* на 1 *г* катализатора	Кажущаяся энергия активации в *ккал/мол*
Нулевой порядок реакции				
Гидроперекись изопропилбензола	Этиловый спирт	5	13,3	
		20	25,3	5,0
		30	33,3	
Этилфенилизопропилперекись	»	8	17,0	
		15	23,0	5,4
		25	29,0	
Гидроперекись тетралина	Бензол	20	5,2	
Перекись бензоила	Бензол + + этиловый спирт	5	14,0	
		10	16,0	7,2
		15	22,0	
		25	32,8	
Гидроперекись циклогексена	Этиловый спирт	5	3,6	
		11	5,4	
		15	6,2	5,0
		20	6,4	
		25	7,6	
Первый порядок реакции				
			мин$^{-1}$ на 1 *г* катализатора	
Гидроперекись тетралина	Метиловый спирт	20	1,72	
Перекись бензоила	Бензол	5	0,20	
		10	0,242	
		15	0,288	6,5
		20	0,352	
		25	0,422	
Трет.бутилпербензоат	Этиловый спирт	6,5	0,141	
		11	0,162	
		16	0,238	9,4
		20	0,320	
		35	0,460	
Дитрет.бутилперекись	»	20—50	Не гидрируется	

в бензоле гидрируется по нулевому, а в метиловом спирте — по первому порядку. Перекиси, содержащие третичнобутиловый радикал, отличаются от других. Так, третичнобутилпербензоат обладает повышенной энергией активации ($\varepsilon = 9{,}4$ *ккал/мол*), а у третичнобутилперекиси ε, по-видимому, настолько велика, что гидрирования этой перекиси в данных условиях вообще не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась кинетика гидрирования перекиси бензоила и третичнобутилпербензоата на никеле и гидроперекиси циклогексена на Ni, Pd и Pt.

2. Установлено, что на Ni первой гидрируется перекисная группа, а затем двойная связь. Это находится в согласии с выводами мультиплетной теории. Та же последовательность наблюдается для Pd и Pt.

3. Определены порядок реакций константы скорости и энергии активации данных процессов.

4. Гидрирование перекисей может служить каталитическим методом получения непредельных спиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин и И. В. Никифорова, Изв. АН СССР 1957, 443.
2. А. А. Баландин и А. А. Пономарев, ЖОХ 26, 1146 (1956).
3. А. А. Баландин, ДАН 107, 85 (1956).
4. H. Hock, O. Schrader, Naturwiss. 24, 159 (1936).
5. R. Griegee, H. Pilz, H. Flygare, Ber. 72, 1799 (1939).
6. D. Barnard, K. Hargrave, Anal. Chim. Acta 5, 476 (1951).
7. H. N. Stephens, J. Am. Chem. Soc. 50, 568 (1928).
8. Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, ЖРФХО 62, 2051 (1930).
9. E. H. Farmer, A. Sundralingam, J. Chem. Soc. 1942, 121.
10. В. Л. Вайсер, ДАН 67, 839 (1949); 68, 519 (1949).
11. А. И. Камнева, Л. А. Салминь, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 20, 124 (1955).
12. Англ. пат. 665897 (1952).
13. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко и Л. Н. Сорокина, Уч. зап. Белорусского гос. ун-та, вып. 20 (1954), стр. 3.
14. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949, стр. 74—75.
15. Сб. Синтезы органических препаратов т. 1 (1949), стр. 338.
16. J. P. Wibaut, H. B. van Leeuwen, B. van der Wal, Rec. trav. chim. 73, 1033 (1954).
17. А. А. Баландин, ЖОХ 15, 781 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН и Г. А. ФРИДМАН

ПАРОФАЗНЫЙ ГИДРОЛИЗ ГАЛОИДБЕНЗОЛОВ НА ПРОМОТИРОВАННОМ ФОСФАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В предыдущем сообщении было показано, что, подобно силикагелю, трехзамещенный фосфат кальция является активным и стабильным однокомпонентным катализатором реакции парофазного гидролиза хлорбензола [1]. При этом было высказано предположение о сходстве природы активности обоих катализаторов. Поэтому следовало ожидать, что и фосфатный катализатор может быть промотирован хлорной медью.

Результаты настоящей работы подтвердили это предположение. Выявлена оптимальная концентрация хлорной меди в фосфатном катализаторе и сопоставлена с минимально необходимой для промотирования силикагеля. Общность механизма активирующего действия силикагеля и фосфата подтверждается также тем, что реакционная способность хлор-, бром- и йодбензолов на обоих катализаторах одинаково убывает в ряду: $C_6H_5Cl > C_6H_5Br > C_6H_5J$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детальное описание методики опыта дано было ранее [2]. Реакция проводилась проточным методом. Весовое отношение взятых в реакцию галоидбензола и воды близко к единице. Фенол определялся бромометрически. Выходы фенола и кислоты даны в процентах к теоретическому, считая на пропущенный галоидбензол.

Катализатор готовился пропитыванием трехзамещенного фосфата кальция водным раствором хлорной меди при упаривании на водяной бане.

Таблица 1

Влияние концентрации хлорной меди в фосфате на гидролиз хлорбензола при различных температурах
(объемная скорость 0,3)

№ опыта	Содержание хлорной меди в катализаторе в %	Температура в °С	Выход в % (на пропущ.)		№ опыта	Содержание хлорной меди в катализаторе в %	Температура в °С	Выход в % (на пропущ.)	
			C_6H_5OH	HCl				C_6H_5OH	HCl
	0,0	450	4,2	—	9	0,0	550	8,1	6,4
1	0,1	450	16,9	7,0	9	0,5	550	40,4	46,6
2	0,1	500	22,0	21,5	10	1,0	450	17,1	22,5
3	0,5	350	2,2	2,5	11	2,0	450	19,2	25,9
4	0,5	400	8,4	9,3	12	2,0	500	26,4	43,8
5	0,5	450	22,2	22,2	13	2,0	550	27,2	60,1
6	0,5	450	20,5	22,7	14	8,0	450	7,5	46,5
7	0,0	500	5,6	0,9	15	8,0	500	6,2	59,8
7	0,5	500	38,1	43,3	16	8,0	550	7,8	64,9
8	0,5	500	34,9	39,9					

Приготовленная паста формовалась в шарики диаметром в 3—4 *мм* и сушилась при 125—150°. Катализатор регенерировался обработкой воздухом в течение 3—5 *ч* при 475—500°. Продолжительность опыта составляла 1 *ч*. Объемная скорость в таблицах выражена в граммах на 1 *л* катализатора в час.

Таблица 2

Регенерирующее действие хлорида меди на фосфатный катализатор, дезактивированный минеральными примесями

(температура опытов 500°; объемная скорость 0,3)

№ опыта	Катализатор	Выход в % (на пропущ.)	
		C_6H_5OH	HCl
1	Фосфат + $CuCl_2$ (0,5%)	38,1	43,3
2	Фосфат + NaCl (8%)	0,5	1,8
3	Фосфат + NaCl (8%) + $CuCl_2$ (0,5%)	4,3	6,1
	Фосфат + ацетат свинца (36%)	0,4	0,8
4	Фосфат + ацетат свинца (36%) + $CuCl_2$ (0,5%)	2,5	2,4
5			

Опыты табл. 1 с одним и тем же количеством хлорной меди на фосфате проводились на одной порции катализатора. В каждом опыте табл. 2 использовалась новая порция катализатора. В опытах каждой из табл. 3, 4 и 5 использовался один катализатор.

Таблица 3

Производительность фосфатного катализатора, промотированного 0,5% $CuCl_2$ при различных объемных скоростях пропускания хлорбензола

(температура опытов 450°)

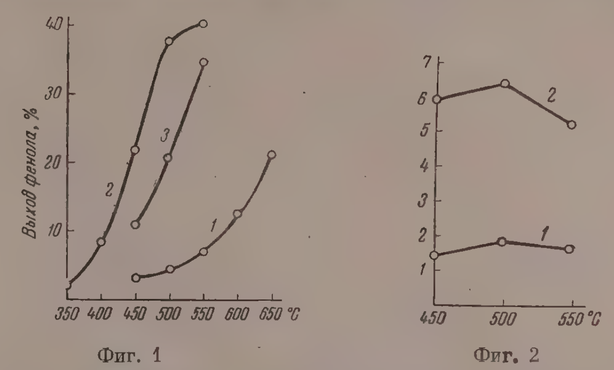
№ опыта	Объемная скорость	Выход C_6H_5OH	
		в % (на пропущ.)	в *г/л ч*
1	157	27,1	35,4
2	294	22,2	54,1
3	291	20,5	49,9
4	566	16,8	79,4
5	633	15,2	80,6
6	797	13,9	92,5
7	897	13,6	102,3

Гидролиз хлорбензола на фосфатном катализаторе, промотированном хлорной медью. В табл. 1 показано влияние концентрации хлорной меди в фосфате на активность катализатора в реакции гидролиза хлорбензола при различных температурах. На фиг. 1 приведены кривые выхода фенола из хлорбензола на промотированном, а также на непромотированном фосфате. Из табл. 1 и фиг. 1 видно, что активность фосфатного катализатора сильно повышается при прибавлении к нему хлорной меди. С таким катализатором гидролиз хлорбензола с измеримой скоростью протекает уже при 350°, а при 450° выход его достигает 22,2% теорет. Для сравнения на фиг. 1 приведена также кривая, характеризующая активность промотированного хлорной медью силикагеля. Сопоставление показывает, что активность промотированного фосфата превосходит активность промотированного силикагеля.

На фиг. 2 показано отношение активности катализатора, промотированного хлорной медью (0,5%), к активности непромотированного катализатора: для силикагеля (кривая *1*) и для фосфата (кривая *2*). Из сравнения кривых видно, что для фосфатного катализатора это отношение

значительно больше, чем для силикагелевого. Таким образом, фосфат сильнее промотируется хлорной медью, чем силикагель.

Как следует из фиг. 3, концентрация хлорной меди в фосфатном катализаторе оказывает большое влияние на скорость и направление процес-



Фиг. 1 Фиг. 2

Фиг. 1. Парофазный гидролиз хлорбензола в присутствии трехзамещенного фосфата кальция, промотированного хлорной медью при различных температурах: *1* — фосфат; *2* — фосфат + 0,5% $CuCl_2$; *3* — силикагель + $CuCl_2$

Фиг. 2. Отношение выхода фенола на промотированных катализаторах к выходу на непромотированных: *1* — на силикагеле; *2* — на фосфате в интервале 450—550°

са. С увеличением количества хлорной меди в катализаторе от 0,1 до 0,5% активность его заметно возрастает. Однако дальнейшее увеличение концентрации хлорной меди в катализаторе до 1, 2, 4 или 8% приводит к все большему снижению выхода фенола. Так, при увеличении концентрации хлорной меди в катализаторе с 0,5 до 8% выход фенола снижается:

при	450°	с 22,2	до	7,5%
„	500°	„ 38,1	„	6,2%
„	550°	„ 40,4	„	7,8%

Одновременно в этих опытах сильно повышается выход соляной кислоты:

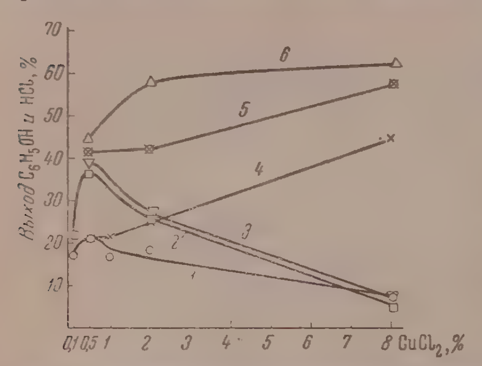
при	450°	с 22,2	до	46,5%
„	500°	„ 43,3	„	59,8%
„	550°	„ 46,6	„	64,9%

Таким образом, избыток хлорной меди приводит к резкому снижению активности катализатора и его специфичности. Дезактивирующее действие избытка хлорной меди тем больше, чем выше температура, при которой проводилась реакция.

Ранее было установлено, что дезактивированный минеральной примесью силикагель после прибавления хлорной меди приобретает высокую активность, характерную для неотравленного силикагеля, промотированного хлорной медью [3]. Позднее удалось найти объяснение этому явлению. В промотированном силикагеле функционируют главным образом активные центры, расположенные в более широких порах, поэтому блокирование его микропор минеральными примесями не влияет на активность катализатора. Очевидно, что «регенерирующее» действие хлорной меди сводится к переносу реакции из тонких пор силикагеля (блокированных минеральной примесью) на более доступную часть его поверхности [4].

Фосфат кальция непорист. Естественно было ожидать, что прибавление хлорной меди к дезактивированному минеральной примесью фосфату не должно давать большого «регенерирующего» эффекта. Это подтвердилось.

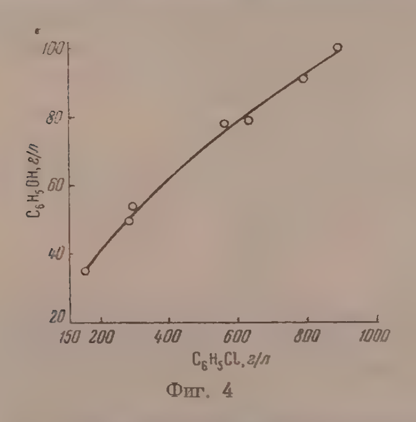
В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных с двумя образцами фосфатного катализатора, из которых один дезактивирован 8% поваренной соли, а другой 36% ацетата свинца [1]. Как следует из табл. 2, после прибавления 0,5% хлорной меди активность этих катализаторов в опытах при 500° мало возросла: выход фенола увеличился с 0,4 и 0,5 до 2,5 и 4,3%. В то же время с промотированным хлорной медью фосфатом, не отравленным минеральной примесью, выход фенола в этих условиях составляет 38%.



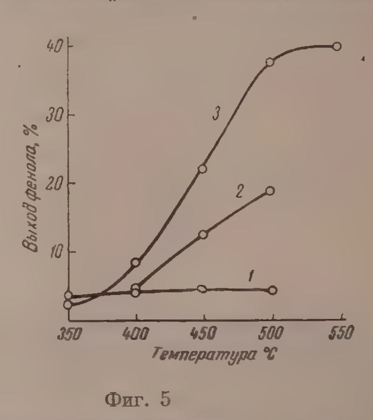
Фиг. 3. Влияние концентрации хлорной меди на гидролиз хлорбензола при различных температурах: *1* — 450°, C_6H_5OH; *2* — 500°, C_6H_5OH; *3* — 550°, C_6H_5OH; 4 — 450°, HCl; *5* — 500°, HCl; *6* — 550°, HCl

С увеличением объемной скорости пропускания хлорбензола над промотированным хлорной медью силикагелем степень его превращения снижается медленнее, чем увеличение объемной скорости [5]. Как следует из табл. 3, сходная зависимость наблюдается и на промотированном хлорной медью фосфатном катализаторе. При увеличении объемной скорости пропускания хлорбензола, например в 6 раз, выход фенола снизился лишь в два раза (опыты № 1, 7). Поэтому увеличение объемной скорости благоприятствует возрастанию производительности катализатора (фиг. 4).

Гидролиз йод- и бромбензола. Результаты опытов по парофазному гидролизу бромбензола приведены в табл. 4 и на фиг. 5. В таблицах объемная скорость пропускания йод- и бромбензола дана в грамм-молях на литр катализатора в час. Для сравнения были проведены опыты также с хлорбензолом. Из табл. 4 видно, что степень превращения бромбензола в фенол при всех температурах заметно ниже, чем хлорбензола. Результаты опытов по гидролизу йодбензола приведены в табл. 5 и на фиг. 5. Так как гидролиз йодбензола осложняется побочной реакцией, в которой



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Изменение производительности катализатора при различных объемных скоростях пропускания хлорбензола

Фиг. 5. Сравнительная реакционная способность галоидбензолов при парофазном гидролизе на промотированном хлорной медью фосфатном катализаторе: *1* — C_6H_5J; *2* — C_6H_5Br; *3* — C_6H_5Cl

Таблица 4

Гидролиз бромбензола над фосфатным катализатором, промотированным хлорной медью (0,5%)

№ опыта	Галоидбензол	Температура в °С	Объемная скорость	H_2O / C_6H_5X * (в мол.)	Выход в % (на пропущ.) C_6H_5OH	Выход в % (на пропущ.) HX*
1	C_6H_5Cl	400	2,7	5,9	6,3	6,8
2	C_6H_5Br	400	2,2	7,6	4,5	6,2
3	C_6H_5Br	400	2,7	7,3	3,7	5,8
	Регенерация					
4	C_6H_5Cl	450	1,9	7,6	21,5	25,6
5	C_6H_5Br	450	2,3	6,2	12,6	15,9
6	C_6H_5Br	450	2,5	6,7	10,5	13,8
	Регенерация					
7	C_6C_5Cl	500	2,7	6,3	30,1	34,8
8	C_6C_5Br	500	2,6	6,2	18,9	22,6
9	C_6C_5Br	500	2,7	6,2	17,0	20,9

* X — Cl или Br.

образуется свободный йод, то при определении фенола вводилась поправка на йод, содержащийся в продуктах реакции, как в работе [6]. Из табл. 5 и фиг. 5 видно, что выход фенола при гидролизе йодбензола не превышает 4,8% и почти не возрастает с повышением температуры.

Полученные результаты показывают, что реакционная способность галоидбензолов в исследуемой реакции над фосфатным катализатором

Таблица 5

Гидролиз йодбензола над фосфатным катализатором, промотированным хлорной медью (0,5%)

№ опыта	Температура в °С	Объемная скорость	H_2O / C_6H_5J	Выход в % (на пропущ.) C_6H_5OH	Выход в % (на пропущ.) HJ
1	350	2,4	7,6	3,4	0,5
2	350	2,5	9,0	3,1	0,3
3	400	2,3	10,7	3,7	1,2
		Регенерация			
4	450	3,1	6,6	4,6	3,3
5	450	2,5	7,6	4,8	2,3
6	500	3,1	5,9	4,3	6,8
7	500	2,7	6,2	2,4	6,0

убывает в том же порядке, что и на силикагеле [6]: $C_6H_5Cl > C_6H_5Br > C_6H_5J$.

О соотношении между общей и активной поверхностью в силикагелевом и фосфатном катализаторах парофазного гидролиза хлорбензола. Проведенное нами сравнительное исследование реакции парофазного гидролиза хлорбензола на силикагелевом и фосфатном катализаторах в сходных условиях дает возможность обсудить вопрос о соотношении между общей и активной поверхностью в них. Удельная поверхность силикагелей достигает 500 *м²/г* и более. Удельная поверхность непористого порошка фосфата кальция, складывающаяся из геометрической поверхности граней его кристаллов, не превышает 3—8 *м²/г* [7]. Таким образом, удель-

ная поверхность фосфатного катализатора примерно в 100 раз меньше удельной поверхности силикагелевого. Учитывая, что рассматриваемые два типа катализаторов обладают различной структурой и резко отличаются по величине своей удельной поверхности, можно было ожидать также отличия в их поведении при промотировании и отравлении. Это подтвердилось.

Как было установлено нами ранее, силикагелевый катализатор исключительно чувствителен к действию минеральных примесей. Одного процента соли натрия, лития, свинца или цинка достаточно для того, чтобы почти нацело дезактивировать непромотированный силикагель [8]. Эти небольшие количества соли не могут покрыть всю огромную поверхность силикагеля; следовательно, они адсорбируются в первую очередь на его активных центрах. По-видимому, и хлорная медь адсорбируется прежде всего на активных участках, так как и очень малых количеств ее (0,2—0,02%) достаточно для оптимального промотирования силикагеля [9]. Увеличение количества хлорной меди в катализаторе с 0,2 до 40 вес.% не оказывает влияния на его активность. Вероятно, избыточная хлорная медь распределяется на неактивной части поверхности силикагеля. На фосфатном катализаторе хлорная медь также в первую очередь адсорбируется на его активных участках, так как оптимальная концентрация ее в катализаторе невелика, ~0,5%. Избыточное количество хлорной меди начинает блокировать активную поверхность, а поэтому резко снижают его активность. Минеральные примеси в первую очередь адсорбируются на неактивной части фосфатного катализатора, так как 1—2% тех же солей свинца и натрия оказывают лишь едва заметное влияние на его активность [1].

Попытаемся ориентировочно определить число активных центров в 1 *г* фосфатного катализатора; оно может быть вычислено из оптимального количества промотора — медной соли, считая, что каждый атом меди связан в среднем с одним активным участком. Обозначим через a количество применяемой в качестве промотора медной соли в граммах, m — вес промотируемого фосфата в граммах и N — число Авогадро. Тогда число атомов меди и вместе с тем число активных центров в 1 *г* фосфатного катализатора (A) будет: $A = \frac{a \cdot N}{m \cdot 234}$.

В наших опытах 234 — молекулярный вес хлорной меди (дигидрат); $a = 0{,}25$; $m = 50$, отсюда $A = 1{,}3 \cdot 10^{19}$. Сходство в каталитической активности силикагеля и фосфата при большом различии в величинах их удельной поверхности позволяет предположить, что концентрация активных участков на поверхности силикагеля (считая их однородными) будет приблизительно на 2 порядка ниже, чем на поверхности фосфата, т. е. будет величиной порядка 10^{17}.

Порядок величин для числа активных центров в 1 *г* других типов катализаторов с развитой поверхностью найден Дозе [10] — для реакции дегидратации спирта на боксите ($2 - 3 \cdot 10^{19}$), Баландиным и Вассербергом [11] — для той же реакции на катализаторе Al_2O_3 — ZnO ($1{,}7 \cdot 10^{19}$), Сокольским [12] — для реакции гидрирования коричной кислоты на никеле Ренея (10^{20}) и Фрейдлиным и Левитом [13] — для реакции дегидратации муравьиной кислоты ($1{,}7 \cdot 10^{20}$) и этилового спирта ($1{,}7 \cdot 10^{20}$) на силикагеле.

ВЫВОДЫ

1. Исследовался парофазный гидролиз галоидбензолов на фосфатном катализаторе, промотированном хлорной медью.

2. Установлено, что реакция гидролиза хлорбензола на трехзамещенном фосфорнокислом кальции, как и на силикагеле, промотируется хлорной медью.

3. Найдено, что реакционная способность галоидбензолов в исследуемой реакции убывает в том же порядке, что и на силикагеле.

4. Обсужден вопрос о соотношении между общей и активной поверхностью в силикагелевом и фосфатном катализаторах. Определено число активных участков в катализаторе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1328.
2. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, А. И. Лебедева и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 53.
3. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, А. И. Лебедева и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 515.
4. Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк, Г. А. Фридман и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 86.
5. Р. Гутнер, Г. Морозова, З. Панкина, Д. Тищенко и М. Щигельская, ЖПХ 19, 504 (1946).
6. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН 1945. 655.
7. E. C. Britton, A. J. Dietzler, C. R. Noddings, Ind. Eng. Chem. 43, 2871 (1951).
8. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Г. А. Фридман и А. И. Лебедева, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 375.
9. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Г. А. Фридман, А. И. Лебедева, Хим. пром., № 12, 8 (1945).
10. H. Dohse, Z. Phys. Chem. (B) 6, 343 (1930).
11. А. А. Баландин, В. Э. Вассерберг, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 456.
12. Д. В. Сокольский, Докторская диссертация, ИОХ, 1948.
13. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, ЖОХ 21, 1255 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Н. КОСТ, Т. Т. ВАСИЛЬЕВА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

СИНТЕЗ α-ГАЛОИДКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ В ω-ПОЛОЖЕНИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ГРУППЫ

Как было показано нами ранее [1, 2], α-хлоркислоты легко могут быть получены действием хлора в среде серной кислоты на соединения, содержащие $CCl_2{=}CH$-группу

$$R-CH=CCl_2+Cl_2+H_2SO_4\rightarrow[RCHClCCl_2\cdot OSO_3H]\xrightarrow{H_2O}RCHClCOOH.$$

Подобная реакция протекает также в среде хлорной кислоты, но в ряде изученных случаев не идет в среде фосфорной и уксусной кислоты [2]. Это обстоятельство ограничивало применение метода к соединениям, содержащим группировки, не устойчивые в среде сильных кислот, например CN, COOR и др.

Известно, что выходы β-галоидированных сложных эфиров при действии на олефины галоида в среде карбоновых кислот повышаются при добавлении в реакционную смесь солей ртути [3]. В настоящей работе нам удалось получить α-галоидкислоты действием хлора или брома в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути на соединения, содержащие $CCl_2=CH$-группу, по схеме:

$$R-CH=CCl_2+Cl_2+CH_3COOH\xrightarrow{Hg(OCOCH_3)_2}[RCHClCCl_2\cdot OCOCH_3]\xrightarrow{H_2O}RCHClCOOH.$$

Таким образом были получены α-бром-δ-хлор-, α, δ-дихлор-, α-хлор-δ-ацетокси- и α-хлор-δ-цианвалериановые кислоты из соответствующих 1,1,5-трихлор-, 1,1-дихлор-5-ацетокси- и 1,1-дихлор-5-цианпентенов-1, а также α-хлор-β-метокси и α-хлор-β-ацетоксипропионовые кислоты из соответствующих 1,1-дихлор-3-метокси- и 1,1-дихлор-3-ацетоксипропенов-1. В этих условиях удалось также получить α-хлор-β-фенилпропионовую кислоту, исходя из 1, 1-дихлор-3-фенилпропена-1 *. Выходы α-хлоркислот достигают 50—60% от теорет. В случае α-хлор-β-метокси- и α-хлор-β-ацетоксипропионовых кислот выходы в испытанных условиях составляют лишь соответственно 25 и 27% от теорет. Выход α-бромкислоты также невысок, но в этом случае осталось непрореагировавшим 40% исходного трихлорпентена.

Для α,α-дихлоркислот, за небольшим исключением, нет удовлетворительного способа получения. Обычно эти кислоты получают из α-кетокислот или, в случае перхлорироизводных, окислением непредельных соединений. При действии на 1,1,2,5-тетрахлорпентен-1 хлора в уксусной кислоте в присутствии ацетата ртути было получено соединение, по анализу отвечающее ожидаемой α,α,δ-трихлорвалериановой кислоте. Таким образом, в указанных условиях и трихлорвинильная группировка, двой-

* При проведении реакции между указанным фенилдихлорпропеном и хлором в среде концентрированной серной кислоты образуются кислоты более высоко хлорированные.

ная связь которой сильно обеднена электронами, оказалась способной к сопряженному присоединению хлора и уксусной кислоты. Наряду с кислотами во всех случаях были выделены также продукты присоединения галоида по двойной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение α, δ-дихлорвалериановой кислоты из 1,1,5-трихлорпентена-1. Через смесь 63,6 *г* ацетата ртути, 34,7 *г* трихлорпентена и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при перемешивании пропускался хлор до прекращения обесцвечивания. Осадок был отфильтрован, уксусная кислота из фильтрата отогнана. Остаток растворен в хлороформе и промыт небольшим количеством разбавленной соляной кислоты. Кислые продукты из хлороформенного раствора извлечены концентрированным раствором соды. При подкислении щелочных вытяжек была выделена α,δ-дихлорвалериановая кислота; выход кислоты 21 *г* (62%); т. кип. 107° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,3480; найдено MR 36,45; вычислено MR 36,56. Литературные данные для α,δ-дихлорвалериановой кислоты: т. кип. 106—107° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,3421 [1].

Было также получено 16,4 *г* нейтральных продуктов; из них 2 *г* исходного трихлорпентена и 14,4 *г* 1,1,1,2,5-пентахлорпентана с т. кип. 86—87° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 1,4798; найдено MR 49,38; вычислено MR 49,62. Литературные данные: т. кип. 86—87° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,4806 [1].

Получение α-хлор-δ-ацетоксивалериановой кислоты из 1,1-дихлор-5-ацетоксипентена-1. Реакция и обработка реакционной смеси проводились аналогично предыдущим; при этом из 39,4 *г* ацетоксидихлорпентена, 63,6 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при пропускании хлора была получена α-хлор-δ-ацетоксивалериановая кислота; выход кислоты 21,5 *г* (55%); т. кип. 126—127° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,2633; найдено MR 42,51; вычислено MR 42,58

Найдено %: Cl 18,26; 18,36
$C_7H_{10}ClO_4$. Вычислено %: Cl 18,22

Хлорангидрид: т. кип. 133° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 1,2765; найдено MR 46,30; вычислено MR 46,29.

Было получено также 22 *г* нейтральных продуктов; из них 3,2 *г* исходного ацетоксидихлорпентена и 18,8 *г* (35%) 1,1,1,2-тетрахлор-5-ацетоксипентана с т. кип. 100—101° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,3834; найдено MR 55,71; вычислено MR 55,65

Найдено %: C 31,19; 31,22, H 3,99; 3;75; Cl 52,43
$C_7H_{10}Cl_4O_2$. Вычислено %: C 31,37; H 3,37; Cl 52,93

Получение α-хлор-δ-цианвалериановой кислоты из 1,1-дихлор-5-цианпентена-1. Через смесь 32,8 *г* дихлорцианпентена, 63,6 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при перемешивании при 50° пропускался хлор до прекращения обесцвечивания. Осадок был отфильтрован, уксусная кислота из фильтрата отогнана и остаток растворен в эфире; выпавший при этом осадок ртутной соли был отфильтрован. Кислые продукты из эфирного раствора извлечены концентрированным раствором соды, содовая вытяжка подкислена, многократно проэкстрагирована эфиром и высушена над хлористым кальцием. После перегонки было получено 17,4 *г* (54%) α-хлор-δ-цианвалериановой кислоты с т. кип. 150° (1 *мм*); [162° (3 *мм*)]; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,2660; найдено MR 36,06; вычислено MR 36,13

Найдено %: C 44,47; 44,27; H 5,09; 5,05; Cl 22,24
$C_6H_8NClO_2$. Вычислено %: C 44,60; H 4,98; Cl 21,95

Хлорангидрид: т. кип. 110° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,3072; найдено *MR* 39, 33; вычислено *MR* 39,47 [4].

Гидролизом серной кислотой была получена α-хлорадипиновая кислота с т. пл. 102°. Смешанная проба с заведомой α-хлорадипиновой кислотой имеет т. пл. 102°.

Было получено также 16,5 *г* нейтральных продуктов; из них 2,5 *г* исходного 1,1-дихлор-5-цианпентена и 14 *г* (30%) 1,1,1,2-тетрахлор-5-цианпентана с т. кип. 116° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5045; d_4^{20} 1,4087, найдено *MR* 49,43; вычислено *MR* 49,19

Найдено %: C 31,09; 31,04; H 3,03; 3,17
$C_6H_7NCl_4$. Вычислено %: C 30,67; H 3,00

Получение α-хлор-β-ацетоксипропионовой кислоты из 1,1-дихлор-3-ацетоксипропена-1. Реакция и обработка продуктов реакции проводились так же, как и в предыдущем опыте; при этом из 33,8 *г* ацетоксидихлорпропена, 63,6 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при пропускании хлора при 40° после обработки была выделена α-хлор-β-ацетоксипропионовая кислота. Выход кислоты 9 *г* (27,1%); т. кип. 112° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,3496; найдено *MR* 33,61; вычислено *MR* 33,34

Найдено %: C 36,24; 36,22; H 4,40; 4,33
$C_5H_7ClO_4$. Вычислено %: C 36,06; H 4,24

Хлорангидрид: т. кип. 90—91° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4565; d_4^{20} 1,3671; найдено *MR* 36,82; вычислено *MR* 37,05.

Было получено также 29,4 *г* нейтральных продуктов; из них 3 *г* исходного ацетоксидихлорпропена и 26,4 *г* (55%) 1,1,1,2-тетрахлор-3-ацетоксипропана с т. кип. 117—118° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,4899; найдено *MR* 36,75; вычислено *MR* 36,41. Литературные данные: т. кип. 81—82° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4858; d_4^{20} 1,4905 [2].

Получение α-хлор-β-метоксипропионовой кислоты из 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1. Реакция проводилась аналогично предыдущим; при этом из 28,2 *г* метоксидихлорпропена, 63,6 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при пропускании хлора при 30° после обработки была выделена α-хлор-β-метоксипропионовая кислота; выход кислоты 7 *г* (25,2%); т. кип. 79° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4569; d_4^{20} 1,3216; найдено *MR* 28,55; вычислено *MR* 28,72

Найдено %: C 34,80; 34,65; H 4,99; 4,98
$C_4H_7ClO_3$. Вычислено %: C 34,67; H 5,09

Хлорангидрид: т. кип. 63—65° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,3216; найдено *MR* 32,51; вычислено *MR* 32,82.

Было получено также 24,6 *г* нейтральных продуктов; из них 4 *г* исходного метоксидихлорпропена. Из остатка выделить индивидуальные вещества не удалось.

Получение α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты из 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1. Реакция проводилась аналогично предыдущим; при этом из 56,1 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена, 95,4 *г* ацетата ртути и 150 *мл* уксусной кислоты при пропускании хлора при температуре 55—60° было получено после обычной обработки 25 *г* (45,3% от теорет. и 54% на продукт, вступивший в реакцию) α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты с т. кип. 132° (2 *мм*); т. пл. 51° (из н.гептана)

Найдено %: C 58,53; 58,52; H 4,79; 4,96
$C_9H_9ClO_2$. Вычислено %: C 58,55; H 4,92

Хлорангидрид: т. кип. 74° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5430; d_4^{20} 1,2647; найдено *MR* 50,68; вычислено *MR* 50,64.

Амид: т. пл. 93° (из воды); литературные данные: т. пл. 95° [4]

Найдено %; C 58,48; 58,50; H 5,38; 5,25; Cl 19,42; 19,13
$C_9H_{12}NClO$. Вычислено %: C 58,86; H 5,49; Cl 19,31

Анилид: т. пл. 125° (из воды со спиртом)

Найдено %: N 5,02; 5,05
$C_{15}H_{14}NClO$. Вычислено %: N 5,01

Этиловый эфир: т. кип. 110° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5092; d_4^{20} 1,1312; найдено *MR* 55,76; вычислено *MR* 55,92

Найдено %; C 61,52; 61,54; H 6,03; 6,14
$C_{11}H_{13}ClO_2$. Вычислено %: C 62,10; H 6,16

Дегидрохлорированием кислоты спиртовой щелочью получена коричная кислота с т. пл. 129°. Смешанная проба плавления с заведомой коричной кислотой 129°.

Было также получено 37,5 *г* нейтральных продуктов; из них 9 *г* исходного 1,1-дихлор-3-фенилпропена и 28,5 *г* (37%) 1,1,1,2-тетрахлор-3-фенилпропана с т. кип. 122° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5555; d_4^{20} 1,3875; найдено *MR* 59,72; вычислено *MR* 59,63. Литературные данные: т. кип. 111—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5535; d_4^{20} 1,3867 [5].

Присоединение хлора к 1,1,2,5-тетрахлорпентену-1 в среде уксусной кислоты. Реакция проводилась аналогично предыдущим. При этом из 41,6 *г* тетрахлорпентена, 63,6 *г* ацетата ртути и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты при пропускании хлора при температуре 70° после обычной обработки была выделена кислота, очевидно, имеющая строение α,α,δ-трихлорвалериановой кислоты; выход 8 *г* (19,5% от теорет., 25% считая на продукт, вступивший в реакцию); т. кип. 117° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,4475; найдено *MR* 41,40; вычислено *MR* 41,35

Найдено %: C 28,96; 29,18; H 3,52; 3,60; Cl 51,12; 51,18
$C_5H_7Cl_3O_2$. Вычислено %: C 29,22; H 3,44; Cl 51,77

Было получено также 36,5 *г* нейтральных продуктов; из них 9,1 *г* исходного тетрахлорпентена и 27,4 *г* (48,9%) 1,1,1,2,2,5-гексахлорпентана с т. кип. 93° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 1,5896; найдено *MR* 54,04; вычислено *MR* 54,49

Найдено %: C 21,69; 21,71; H 2,29; 2,34; Cl 75,49
$C_5H_6Cl_6$. Вычислено %: C 21,54; H 2,15; Cl 76,30

Получение α-бром-β-хлорвалериановой кислоты из 1,1,5-трихлорпентена-1. К смеси 63,6 *г* ацетата ртути, 100 *мл* ледяной уксусной кислоты и 64 *г* брома при перемешивании постепенно прибавлено 34,7 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1. Реакция сопровождается разогреванием реакционной массы. После охлаждения осадок был отфильтрован, уксусная кислота от фильтрата отогнана, а остаток растворен в хлороформе и промыт разбавленной соляной кислотой (от ртутных солей). Кислые продукты из хлороформенного раствора были извлечены концентрированным раствором соды. После подкисления содовой вытяжки и обычной очистки продукта была выделена α-бром-δ-хлорвалериановая кислота с т. кип. 106—107° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,6215; найдено *MR* 39,54; вычислено *MR* 39,46; выход кислоты 10,5 *г* (24,4% от теорет., 48% на продукт, вступивший в реакцию). Литературные данные: т. кип. 126—127° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5068; d_4^{20} 1,6307 [6].

Было получено также 35,7 *г* нейтральных продуктов; из них 14 *г* исходного трихлорпентена и 21,7 *г* 1,2-дибром-1,1,5-трихлорпентана с т. кип. 84—85° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5562; d_4^{20} 1,9322; найдено MR 55,46; вычислено MR 55,42.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что соединения типа $CCl_2{=}CX(CH_2)_nY$(где X—H или Hal; Y — различные группировки) взаимодействуют с галоидом и уксусной кислотой в присутствии ацетата ртути с образованием (после обработки водой) α-галоидкарбоновых кислот или α,α-дигалоидкарбоновых кислот.

2. Этим путем получены следующие кислоты: $Cl(CH_2)_3CHClCOOH$; $Cl(CH_2)_3CHBrCOOH$; $CH_3COO(CH_2)_3CHClCOOH$; $CN(CH_2)_3CHClCOOH$; $CH_3COOCH_2CHClCOOH$; $CH_3OCH_2CHClCOOH$; $C_6H_5CH_2CHClCOOH$; $Cl(CH_2)_3CCl_2COOH$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 103. № 6, 1029 (1955).
2. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1202.
3. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев и В. Г. Кузьмин, ЖОХ 25, 744 (1955).
4. R. Goudry, Can. J. Res 23, B. 88 (1945); С. А. 23004 (1945).
5. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР ОХН 1955, 233.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 451.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

К. А. АНДРИАНОВ, С. А. ГОЛУБЦОВ, И. В. ТРОФИМОВА, Р. А. ТУРЕЦКАЯ и В. Д. КРЫЛОВ

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРЕМНЕМЕДНЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ

Прямой синтез алкил- и арилхлорсиланов действием галоидпроизводного на элементарный кремний в присутствии катализатора (медь) освещен в ряде работ [1], главным образом в части получения метилхлорсиланов. В опубликованных исследованиях реакции такого типа оценивались не в процессе развития, а по общему количеству и среднему составу продуктов, полученных в конечном итоге — в результате длительного, многочасового взаимодействия реагентов. Имеются лишь отдельные указания на то, что активность кремнемедной контактной массы в процессе синтеза постепенно снижается (предполагается, что это происходит в связи с отложением в массе углерода) [2], однако систематического исследования изменений активности в процессе реакции не производилось. Между тем по мере вступления кремния в реакцию с галоидоалкилом состав и структура контактной массы резко изменяются. Это, как было показано нами ранее [3], должно сказаться на активности контактной массы. В настоящей работе мы попытались проследить изменения каталитической активности кремнемедных сплавов в процессе синтеза и подойти к выяснению причин этих изменений на примере реакции с хлористым этилом.

Синтез этихлорсиланов осуществлялся в «кипящем» или псевдоожиженном слое по методике, разработанной нами ранее [4], причем в качестве показателей для оценки изменений во времени были выбраны общая активность сплава, определяемая количественным съемом этилхлорсиланов в час в расчете на 100 *г* контактной массы (производительность), а также избирательность катализатора в наиболее выгодной реакции образования основного продукта синтеза — диэтилдихлорсилана — по схеме

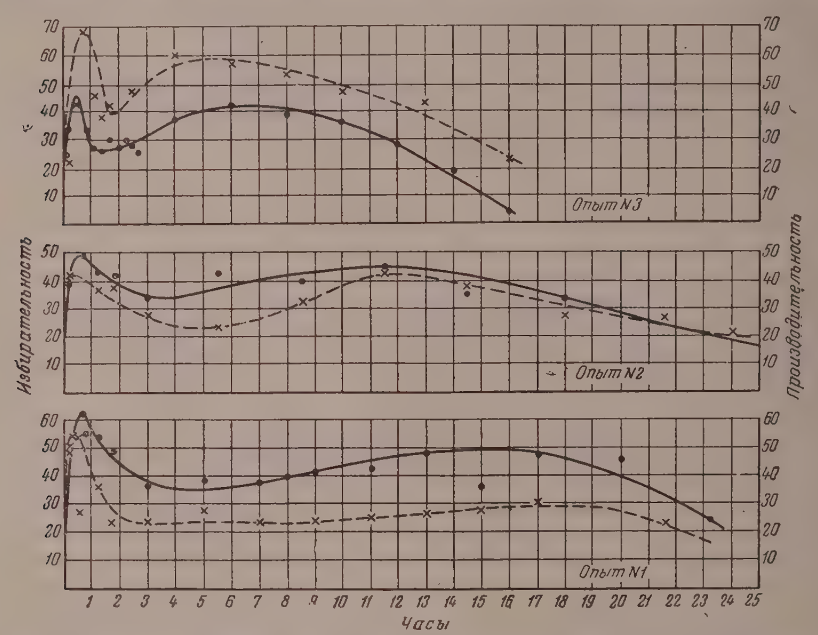
$$2C_2H_5Cl + Si \rightarrow (C_2H_5)_2SiCl_2.$$

Избирательность катализатора характеризовалась содержанием диэтилдихлорсилана в смеси этилхлорсиланов, образующихся при реакции. На фиг. 1 представлены результаты исследования активности для кремнемедных сплавов, содержащих от 5 до 9% меди. Во всех опытах наблюдалось резкое изменение активности в процессе синтеза, причем кривые зависимости как содержания диэтилдихлорсилана, так и выхода смеси этилхлорсиланов от времени проходят через два явно выраженных максимума, совпадающие по времени для обеих кривых. Первый максимум активности наблюдается в течение первого часа после начала синтеза, второй — после 7—12 *ч* работы. Активность массы снижается после 15—25 *ч* работы.

На фиг. 2 представлены результаты исследования, проведенного по аналогичной методике для двух образцов сплавов с более высоким содержанием меди (~25%). В проведенных опытах кривые активности имели

по одному максимуму, причем максимум на кривой избирательности соответствует 1—2 *ч* от начала реакции, максимум на кривой общей активности (производительности) — приблизительно 4 *ч* от начала реакции. Снижение активности в дальнейшем ходе процесса наблюдалось значительно быстрее, и уже после 7—11 *ч* работы синтез практически прекращался.

Как указывалось выше, в качестве одной из возможных причин снижения каталитической активности контактной массы в литературе [2] упоминается отравление ее углеродом, образующимся при синтезе в замет-

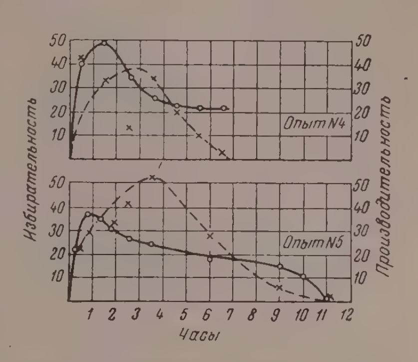


Фиг. 1. Изменение активности сплавов с содержанием меди 5—9% в процессе синтеза: — — — — изменение общей активности (производительность в граммах смеси этилхлорсиланов со 100 *г* массы в час); ——— — изменение избирательности (содержание диэтилдихлорсилана в смеси этилхлорсиланов в процентах)

ных количествах (в наших опытах ~10% в отработанной массе). С целью проверки этого предположения мы провели ряд опытов с введением углерода посредством разложения сахара на свежем кремнемедном сплаве. Результаты опытов (табл. 6) показали, что введение углерода приводит к некоторому снижению общей активности (производительности) кремнемедного сплава, однако содержание диэтилдихлорсилана в продуктах реакции в заметной степени не изменяется.

Снижение общей активности зауглероженного сплава могло бы быть объяснено тем, что углерод, отлагаясь на кремнии, препятствует доступу хлористого этила к его поверхности. Такое предположение также не подтверждается проведенными нами опытами по выделению элементарного водорода при обработке сплава щелочью (табл. 7, опыты № 1—4). Как свежие, так и зауглероженные свежие сплавы выделяют водород приблизительно одинаково интенсивно. Следовательно, снижение общей активности (производительности) кремнемедных сплавов в процессе синтеза лишь частично связано с осаждением углерода, по всей вероятности, на активных частях меди. Одним накоплением углерода нальзя объяснить практически полное прекращение реакции в конечной стадии процесса, когда содержание кремния в контактной массе остается еще высоким (в отдельных случаях до 40—55%).

На основании результатов микроскопических исследований структуры сплавов было предположено [5], что снижение эффективности контакта кремния с хлористым этилом связано с выделением меди на поверхности частиц отработанной массы. С целью выяснения, насколько выделившаяся медь препятствует вступлению кремния в химические реакции, мы провели опыты по выщелачиванию отработанных сплавов (опыты № 5, 6 табл. 7). Скорость выделения водорода при взаимодействии со щелочью для отработанных сплавов оказывается в несколько раз меньшей, чем для свежих сплавов с тем же содержанием кремния, а также свежих зауглероженных сплавов. Таким образом, опыт оправдывает предположение, что медь экранирует поверхность кремния в отработанных сплавах.



Фиг. 2. Изменение активности сплавов с содержанием меди 24,7—25,8% в процессе синтеза: — — — — изменение общей активности (производительность в граммах смеси этилхлорсиланов со 100 г массы в час);———— изменение избирательности (содержание диэтилхлорсилана в смеси этилхлорсиланов в процентах)

По всей вероятности, выделением в процессе синтеза меди в значительных количествах, распределением меди на поверхности кремния и уменьшением в связи с этим эффективного контакта с хлористым этилом следует объяснить резкое снижение активности контактной массы в конце синтеза. Такое предположение подтверждается также и тем, что сплавы с низким содержанием меди сохраняют активность в течение длительного времени (15—25 ч, съем 330—383 г смеси этилхлорсиланов в расчете на 100 г загруженного сплава за опыт), а сплавы с высоким содержанием меди быстро теряют активность (7—11 ч, съем 100—171 г смеси этилхлорсиланов в расчете на 100 г загруженного сплава за опыт).

Как было установлено рентгеноструктурным анализом [5], в состав применявшихся нами кремнемедных сплавов входят кремний и интерметаллическое соединение Cu_3Si, в котором связана вся имеющаяся в сплаве медь. Взаимодействие хлористого этила с кремнием, входящим в состав интерметаллического соединения, приводит к разрушению последнего и образованию меди, которая и является катализатором последующего процесса взаимодействия хлористого этила с кремнием. Достижение максимальной активности контактной массы связано, по всей вероятности, с накоплением оптимального количества катализатора — меди, образующейся при распаде интерметаллического соединения.

В соответствии с изложенным и на основании результатов нашей работы, мы считаем возможным высказать следующие предположения о причинах изменения активности сплавов в процессе синтеза этилхлорсиланов, а также об отмеченных выше отличиях в ходе реакции для сплавов с низким (5—9%) и высоким (25%) содержанием меди. При взаимодействии хлористого этила с кремнемедным сплавом имеет место как реакция с кремнием интерметаллического соединения, в основном завершающаяся в течение нескольких первых часов работы контактной массы, так и протекающая параллельно реакция со свободным кремнием при каталитическом действии меди, выделившейся при распаде интерметаллического соединения Cu_3Si. Если в первые часы синтеза преобладает взаимодействие первого типа, то в последующие часы, по мере распада интерметаллического соединения и накопления активной меди, основную роль начинает играть второй процесс.

Для сплавов с низким содержанием меди ход кривой изменения актив-

Таблица 1

Изменение активности сплава в опыте № 1

Наименование показателей	№ проб 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Время от начала опыта	0 *ч* 17 *мин*	0 *ч* 30 *мин*	0 *ч* 45 *мин*	1 *ч* 00 *мин*	1 *ч* 30 *мин*	2 *ч* 00 *мин*	4 *ч* 00 *мин*	6 *ч* 00 *мин*	8 *ч* 00 *мин*	10 *ч* 00 *мин*	12 *ч* 00 *мин*	14 *ч* 00 *мин*	16 *ч* 00 *мин*	18 *ч* 00 *мин*	22 *ч* 00 *мин*	24 *ч* 30 *мин*
Получено смеси этилхлорсиланов, в *г*	55,6	43,3	26,0	31,0	60,6	40,3	163	155	123	125,0	110,2	96,0	90,0	84,2	70,2	82,0
Состав смеси, в %:																
этилдихлорсилан	16,2	18,4	9,6	15,3	17,7	15,7	21,6	18,9	21,7	17,6	15,6	11,5	30,5	11,9	8,3	29,1
этилтрихлорсилан*	29,7	20,7	17,4	20,5	18,7	25,6	32,1	32,4	30,2	31,4	31,2	29,8	24,0	40,1	37,0	37,3
диэтилдихлорсилан	44,2	51,0	63,0	54,2	53,5	48,8	36,3	38,8	38,1	41,0	43,2	48,8	35,6	48,0	44,6	23,6
кубовый остаток	9,9	9,9	10,0	10,0	10,1	9,9	10,0	9,9	10,0	10,0	10,0	9,9	9,9		10,1	10,0
Производительность**	49,6	52,3	27,9	33,9	34,1	23,6	23,8	27,3	24,0	24,5	24,3	27,0	28,6	30,5	14,7***	32,8***

* Продукт содержит примесь диэтилхлорсилана. ** В граммах смеси этилхлорсиланов на 100 *г* массы в час. *** При построении графической зависимости принята средняя величина для двух проб.

Таблица 2

Изменение активности сплава в опыте № 2

Наименование показателей	№ проб 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Время от начала опыта	0 *ч* 30 *мин*	0 *ч* 45 *мин*	1 *ч* 30 *мин*	2 *ч* 00 *мин*	4 *ч* 00 *мин*	7 *ч* 00 *мин*	10 *ч* 00 *мин*	13 *ч* 00 *мин*	16 *ч* 00 *мин*	20 *ч* 00 *мин*	23 *ч* 00 *мин*	25 *ч* 00 *мин*
Получено смеси этилхлорсиланов, в *г*	79,7	36,7	95,0	63,3	159,3	177,5	189,3	201	133	103,2	56,9	24,3
Состав смеси, в %:												
этилдихлорсилан	25,3	21,1	17,7	22,7	29,7	23,5	19,8	19,5	27,6	29,3	37,0	41,1
этилтрихлорсилан*	25,3	19,0	29,5	26,1	26,9	24,2	30,6	26,3	26,5	27,9	28,5	39,4
диэтилдихлорсилан	39,3	49,8	42,8	41,0	33,5	42,3	39,7	44,2	35,9	32,8	24,5	19,5
кубовый остаток	10,1	10,1	10,0	10,2	9,9	10,0	9,9	10,0	10,0	10,0	10,0	
Производительность	41,3	40,3	36,7	38,6	26,8	23,6	31,0	42,7	37,3	28,0	26,1	19,5

* Продукт содержит примесь диэтилхлорсилана.

Таблица 3

Изменение активности сплава в опыте № 3

Наименование показателей	№ проб															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Время от начала опыта	0 *ч* 25 *мин*	0 *ч* 45 *мин*	1 *ч* 02 *мин*	1 *ч* 17 *мин*	1 *ч* 37 *мин*	1 *ч* 57 *мин*	2 *ч* 22 *мин*	2 *ч* 40 *мин*	3 *ч* 00 *мин*	5 *ч* 00 *мин*	7 *ч* 00 *мин*	9 *ч* 00 *мин*	11 *ч* 00 *мин*	13 *ч* 00 *мин*	15 *ч* 00 *мин*	17 *ч* 00 *мин*
Получено смеси этилхлорсиланов, в *г*	35,7	53,3	71,7	41,1	44,9	46,2	58,1	64,2	29,9	315	227	188	133	75,5	109	37,5
Состав смеси, в %:																
этилдихлорсилан	30,4	21,0	28,1	37,1	35,1	27,2	30,7	30,4	37,4	27,6	20,2	26,6	22,5	31,7	42,1	64,7
этилтрихлорсилан*	26,5	23,3	28,9	26,7	29,1	32,1	29,5	32,0	28,6	26,2	28,4	25,0	31,0	29,7	28,9	25,5
диэтилдихлорсилан	33,0	45,7	33,0	26,3	25,8	30,7	29,8	27,6	24,0	36,2	41,3	38,5	36,5	28,7	18,9	4,1
кубовый остаток	10,1	10,0	10,0	9,9	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,1	9,9	10,0	9,9	10,1	5,7
Производительность	21,6	41,4	67,7	45,5	38,6	41,0	42,8**	68,7**	29,2**	60,3	56,2	52,5	46,4	31,5***	55‘7***	23,4

* Продукт содержит примесь диэтилхлорсилана. ** При построении графической зависимости принята средняя величина для трех проб. *** При построении графической зависимости принята средняя величина для двух проб.

ности во времени может быть объяснен тем, что процесс накопления оптимального количества катализатора — активной меди — занимает длительное время вследствие низкой концентрации интерметаллического соединения Cu_3Si в исходном сплаве (7—12 *ч* от начала синтеза, второй максимум кривых на фиг. 1). Первый максимум кривых соответствует максимальной скорости распада интерметаллического соединения. В дальнейшем скорость этого процесса снижается за счет уменьшения концентрации интерметаллического соединения и, возможно, за счет частичного блокирования его поверхности, выделяющейся при распаде медью. В то же время количество выделившейся меди еще не достигло оптимального, поэтому вслед за максимумом наблюдается спад активности массы, а затем по мере накопления меди и приближения количества ее к оптимальному — новый подъем.

Иная картина наблюдается для сплавов с высоким содержанием меди, где соответственно выше и концентрация интерметаллического соединения Cu_3Si. Оптимальное количество меди, необходимое для достижения наивысшего содержания диэтилдихлорсилана в смеси этилхлорсиланов, выделяется в течение первых 1—2 *ч* синтеза, т. е. значительно быстрее, чем для сплавов с низким содержанием меди. Дальнейший распад интерметаллического соединения и выделение дополнительных количеств меди способствуют лишь увеличению производительности при снижении избирательности контактной массы (снижение содержания диэтилдихлорсилана). Это вполне согласуется с опубликованными ранее данными [3], показывающими, что увеличение содержания меди в сплавах в количествах свыше оптимального приводит к интенсификации побочных процессов и снижению избирательности контактной массы. В связи с этим кривые на фиг. 2 имеют по одному максимуму, причем максимальное содержание диэтилдихлорсилана достигается после первых 1—2 *ч* реакции, тогда как максимальная общая активность достигается лишь к концу 3—4 *ч*, когда накопление значительного количества меди уже не соответствует оптимальной избирательности контактной массы в реакции образования диэтилдихлорсилана.

В дальнейшем наблюдается общий спад активности контактной массы в связи с удалением кремния и накоплением меди в количествах, значительно превышающих оптимальное. Это приводит к интенсификации процессов распада, снижению содержания диэтилдихлорсилана, увеличению углеотложения на активных центрах контактной массы и в конечном счете — к резкому снижению общей активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменение активности сплавов в процессе синтеза. В качестве сырья для проведения синтеза этилхлорсиланов применялись хлористый этил, а также измельченные в порошок сплавы из меди марки М-2 и кремния марки Кр-1. Схема установки синтеза описана ранее [4]. Хлористый этил пропускался через реактор с порошкообразным сплавом (загрузка на опыт 400 *г*) при температуре 330—360°, продукты реакции конденсировались и поступали в приемник, откуда периодически выгружались для определения состава и производительности массы. Разделение смеси этилхлорсиланов производилось путем ректификации на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок, и состав рассчитывался в соответствии с результатами разделения и анализа фракций по принятой методике [4]. При расчете производительности массы в каждый момент времени принималось, что количество массы в реакторе уменьшается (от величины исходной загрузки сплава до количества выгруженной массы) пропорционально количеству этилхлорсиланов, полученных от начала опыта.

В начальный период синтеза (первые 2 *ч*), характеризующийся особенно резким изменением активности, отбор проб и определение состава

продуктов реакции производились каждые 15—30 *мин*, в дальнейшем — через каждые 2 *ч*. В опыте № 1 был применен сплав, содержавший 5,2% меди; в течение 24 *ч* 30 *мин* было отобрано и проанализировано 16 проб продуктов реакции, после чего в связи с падением активности синтез был прекращен, отработанная масса (90,7 *г*) выгружена и проанализирована. Состав отработанной массы: медь 14,2%, кремний 55,5%, углерод 6,6%. В табл. 1 приведены результаты разделения отобранных в течение синтеза проб, на фиг. 1 — построенные на основании полученных данных кривые изменения активности.

В опыте № 2 содержание меди в исходном сплаве составляло 5,4%, длительность опыта 25 *ч*. Отработанная масса (58,7 *г*) имела следующий состав: медь 23,3%, кремний 41,3%, углерод 11,0%. В табл. 2 приведены результаты анализов 12 отобранных в процессе синтеза проб, на фиг. 1— построенные на основании этих результатов кривые изменения активности. В опыте № 3 (8,6% меди в исходном сплаве) после 17 *ч* работы выгружено 75 *г* отработанной массы (33,1% меди, 28,9% кремния, 12,6% углерода). Результаты анализа 16 отобранных проб даны в табл. 3 и на фиг. 1. В опыте № 4 содержание меди в исходном сплаве составляло 25,5%, загрузка сплава составляла 350 *г*, выгружено после 7 *ч* 136 *г* отработанной массы; в табл. 4 и на фиг. 2 даны результаты анализа 7 отобранных проб.

Таблица 4

Изменение активности сплава в опыте № 4

Наименование показателей	№ проб						
	1	2	3	4	5	6	7
Время от начала опыта	1 *ч* 00 *мин*	2 *ч* 00 *мин*	3 *ч* 00 *мин*	4 *ч* 00 *мин*	5 *ч* 00 *мин*	6 *ч* 00 *мин*	7 *ч* 00 *мин*
Получено смеси этилхлорсиланов, в *г*	148	86,5	27,8	35,8	33,8	14,9	4,5
Состав смеси, в %:							
этилдихлорсилан	20,9	24,9	30,6	43,4	31,8	43,0	27,7
этилтрихлорсилан*	26,2	27,1	25,3	21,9	27,1	26,9	39,2
диэтилдихлорсилан	40,0	48,0	33,0	26,0	23,0	23,0	22,0
кубовый остаток	12,9	—	11,1	8,7	18,1	7,1	11,1
Производительность	42,2	32,1	12,4	36,4	21,0	10,7	3,2

* Продукт содержит примесь диэтилхлорсилана.

В опыте № 5 (24,7% меди в исходном сплаве) после 12 *ч* работы выгружено 127 *г* отработанной массы (63,6% меди, 10,6% кремния и 8,5% углерода). Результаты анализа 9 проб даны в табл. 5 и на фиг. 2.

Таблица 5

Изменение активности сплава в опыте № 5

Наименование показателей	№ проб								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Время от начала опыта	0 *ч* 35 *мин*	1 *ч* 00 *мин*	1 *ч* 30 *мин*	2 *ч* 00 *мин*	3 *ч* 00 *мин*	4 *ч* 00 *мин*	8 *ч* 00 *мин*	10 *ч* 00 *мин*	12 *ч* 00 *мин*
Получено смеси этилхлорсиланов, в *г*	47,8	43,7	60,2	52,1	126,5	132,6	202	13,6	5,1
Состав смеси, в %:									
этилдихлорсилан	41,5	33,6	26,6	32,6	34,8	35,5	44,0	50,3	56,9
этилтрихлорсилан	26,5	20,5	29,6	27,9	29,4	29,7	27,8	29,9	35,3
диэтилдихлорсилан	21,9	35,8	33,8	29,5	25,8	24,8	18,1	14,7	0,0
кубовый остаток	10,1	10,1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,1	5,1	7,8
Производительность	21,0	28,1	34,0	31,0	41,8	52,1	27,6	5,1	2,0

Опыты с введением углерода в исходный сплав. 306 *г* измельченного в порошок сплава смешивались со 140 *г* 75%-ного раствора сахара в воде, после чего смесь высушивалась в сушильном шкафу, загружалась в реактор синтеза этилхлорсиланов и постепенно нагревалась в токе азота до температуры 400°. Затем на полученной массе проводился синтез этилхлорсиланов (длительность всех опытов 2 *ч*, загрузка массы 350 *г*). В табл. 6 даны результаты опытов, проведенных с применением свежих сплавов, предварительно выдержанных в токе азота при температуре 400° (опыты № 1 и 3), параллельно с опытами на тех же сплавах, зауглероженных по описанной методике (опыты № 2 и 4). Свежий сплав, испытанный в опыте № 5, с целью зауглероживания был обработан наиболее легко разлагающимся из продуктов реакции — этилдихлорсиланом. Для этого через помещенный в реактор порошок сплава в течение 14 *ч* при температуре 400° пропускались пары этилдихлорсилана, после чего на сплаве был проведен синтез этилхлорсиланов по обычной методике (опыт № 6).

Таблица 6

Опыты с введением углерода в свежий сплав

№ опыта	Исходный сплав				Получено этилхлорсиланов, в *г*		Состав смеси этилхлорсиланов, в %			
	вид	состав в %								
		Si	Cu	C	за опыт	в расчете на 100 *г* сплава в час	этилдихлорсилан	этилтрихлорсилан	диэтилдихлорсилан	кубовый ост.
1	Свежий	73,4	24,7	0	301	43,0	51,0	22,6	16,4	10,0
2	Зауглероженный	66,7	22,5	10,0	138	19,7	43,9	27,4	18,6	10,1
3	Свежий	83,0	14,9	0,0	383	54,7	16,3	27,6	46,2	9,9
4	Зауглероженный	76,0	13,7	8,5	194	27,7	21,9	29,2	38,9	10,0
5	Свежий	73,4	24,7	0,0	141	20,1	40,9	24,3	24,8	10,0
6	После разложения и $C_2H_5SiHCl_2$	73,4	24,7	—	95	13,5	35,8	26,4	27,7	10,1

Взаимодействие кремнемедных сплавов со щелочью. Навеска свежего отработанного или зауглероженного сплава в количестве 20 *г* и 300 *мл* 8%-ного раствора KOH загружились в круглодонную колбу, снабженную термометром и мешалкой с затвором, и смесь нагревалась при температуре 50—55° в течение 20 *мин*, причем объем выделяющегося за счет реакции водорода замерялся газометром. Результаты проведенных опытов даны в табл. 7.

Таблица 7

Взаимодействие кремнемедных сплавов со щелочью

№ опыта	Характеристика сплава	Состав, по данным анализа, в %			Объем выделившегося водорода, в *л*
		Cu	Si	C	
1	Свежий	24,7	73,4	0,0	2,2
2	Свежий	24,7	73,4	0,0	2,5
3	Свежий	63,2	35,1	0,0	4,6
4	Свежий, зауглероженный	22,5	66,7	10,0	4,5
5	Отработанный в опыте № 2 (табл. 2)	23,3	41,3	11,0	0,9
6	Отработанный в опыте № 3 (табл. 3)	33,1	28,9	12,6	0,4

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии кремнемедных сплавов с хлористым этилом активность их резко изменяется по мере вступления кремния в реакцию образования этилхлорсиланов.

2. Найдено, что для сплавов с низким содержанием меди (5—9%) кривые общей активности и избирательности в реакции образования диэтилдихлорсилана проходят через два максимума (в течение первого часа синтеза и через 7—8 *ч* после начала реакции), тогда как для сплавов с высоким содержанием меди (~25%) характерно наличие одного максимума избирательности (через 1—2 *ч* после начала синтеза) и одного максимума общей активности (через 3—4 *ч* после начала синтеза).

3. В соответствии с результатами проведенных работ высказано предположение, что взаимодействие хлористого этила с кремнемедным сплавом складывается из двух параллельно протекающих процессов: а) реакции с кремнием интерметаллического соединения Cu_3Si с выделением активной меди; б) реакции со свободным кремнием в присутствии выделившейся меди в качестве катализатора. На основании предложенной гипотезы дано объяснение изменений активности для сплавов с различным содержанием меди.

4. Показано, что уменьшение избирательности и активности контактной массы в конце синтеза связано с вступлением в реакцию основного количества кремния, накоплением меди и распределением ее на поверхности частиц контактной массы. В ходе реакции имеет место выделение значительных количеств углерода на поверхности меди, что также способствует снижению общей активности массы. Однако одним выделением углерода не может быть объяснен тот факт, что избирательность контактной массы в реакции образования диэтилдихлорсилана резко падает в конце синтеза.

Поступило
22.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Кремнеорганические соединения, Госхимиздат, М., 1956.
2. Герм. пат. 848953, кл. 120, гр. 2603 (1952).
3. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, А. С. Денисова и Р. А. Турецкая, ДАН 108, № 3, 465 (1956).
4. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова и А. С. Денисова, ЖПХ 30, 1277 (1957).
5. В. Д. Крылов и Ю. Н. Ефремов, ЖФХ 31, 2622 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

Б. А. АРБУЗОВ и *А. Г. ХИСМАТУЛЛИНА*

О СОСТАВЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЖИВИЦЫ PINUS PITHYUSA У PINUS INSIGNIS

Изучение состава смоляных кислот живицы хвойных, выделение индивидуальных смоляных кислот и определение структуры их, продолжающиеся более столетия, встречают большие трудности вследствие легкой изменяемости смоляных кислот и их способности образовывать смешанные кристаллы. Эти особенности смоляных кислот привели, наряду с выделением нескольких индивидуальных соединений, к описанию многочисленных «сапиновых» и других кислот, которые оказались смесями [1]. Большим успехом в выделении и разделении смесей смоляных кислот явилось применение метода аминовых солей, впервые примененного Балашем в 1927 г. [2] и развитого в работах Палкина, Гарриса и др. [1,3]. Значительную помощь в количественном анализе смоляных кислот оказывает снятие ультрафиолетовых спектров поглощения [3, 1]. В последнее время для изучения смоляных кислот с успехом был применен метод распределительной хроматографии [4].

Благодаря успехам в методах разделения и выделения индивидуальных смоляных кислот было выяснено, что в живице различных хвойных находится сравнительно небольшое количество отдельных смоляных кислот. В настоящее время строго установлено присутствие следующих смоляных кислот в живице хвойных: левопимаровой, декстропимаровой, неоабиэтиновой, абиэтиновой, изодекстропимаровой, дигидроабиэтиновой и дегидроабиэтиновой кислот. Недавно выделена новая кислота, названная палюстриновой кислотой [4]. Абиэтиновая кислота, как это было впервые показано Гаррисом [5], является первичной кислотой.

Разработка количественных методов определения отдельных смоляных кислот позволила показать, что некоторые смоляные кислоты, которые выделялись из живицы в очень небольших количествах, составляют значительную часть живицы (левопимаровая кислота до 40% вместо 1—2%, выделенных через натриевую соль).

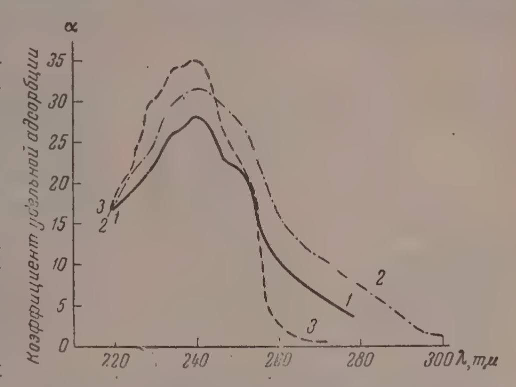
В свете сказанного представляет значительный интерес изучение качественного и количественного состава смоляных кислот живицы различных хвойных. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения состава смоляных кислот живицы двух сосен: Pinus Pithyusa и Pinus Insignis, собранной М. И. Адо в районе Сочи.

СОСТАВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЖИВИЦЫ P. PITHYUSA

Живица получалась по способу А. Е. Арбузова с канюлями в условиях, устраняющих испарение летучей части, и сохранялась в герметически закупоренных стеклянных сосудах. Полученная таким образом живица состояла из жидкой, почти бесцветной и прозрачной части и выкристаллизовавшихся смоляных кислот в виде ясно кристаллической белоснежной массы. Живица содержала 33,7% скипидара, 35,9% кристаллических смоляных кислот и 30,0% нелетучей некристаллической части. Состав скипидара был изучен ранее [6]. Смоляные кислоты, выкристаллизовавшиеся и оставшиеся в растворе скипидара, исследовались отдельно.

Кристаллическая часть живицы имела $[\alpha]_D^{20}$ — 21,0° (в спирте) и кислотное число 120, что соответствует содержанию смоляных кислот 90%.

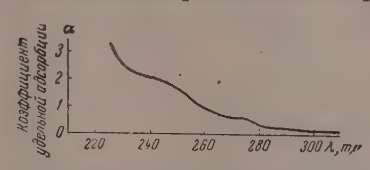
Для изучения состава смоляных кислот был применен путь, использованный для аналогичных исследований Гаррисом [1]. Количество левопимаровой кислоты определялось по изменению вращения исходных смоляных кислот при удалении левопимаровой кислоты свободным от кислоты малеиновым ангидридом и было найдено равным 8%. Как видно, содержание левопимаровой кислоты в живице P. Pithyusa очень небольшое по сравнению с таковым в живице других сосен (30—40°). Дальнейшее исследование состава кристаллических смоляных кислот проводилось спектроскопически.



Фиг. 1. Ультрафиолетовый спектр поглощения смоляных кислот Pinus Pithyusa: *1* — исходных смоляных кислот; *2* — всех кислот, очищенных от левопимаровой кислоты; *3* — смоляных кислот, изомеризованных HCl

На фиг. 1, кривая *1* представляет ультрафиолетовый спектр поглощения исходных кристаллических смоляных кислот; кривая *2* дает спектр смоляных кислот после удаления левопимаровой кислоты малеиновым ангидридом. Наличие перегибов кривой поглощения (кривая *1*) в области 235 и 240 $m\mu$ указывает на присутствие абиэтиновой кислоты, а максимум в области 250 $m\mu$ говорит о наличии неоабиэтиновой кислоты. Количественные расчеты, сделанные по Гаррису, указывают, что абиэтиновая кислота составляет 38%, считая на все кислоты, а неоабиэтиновая 31%. Таким образом, количество абиэтиновой и неоабиэтиновой кислот в кристаллической части живицы P. Pithyusa весьма значительно.

Для подтверждения количества неоабиэтиновой кислоты смоляные кислоты изомеризовались хлористым водородом. Спектр поглощения изомеризованных кислот представлен кривой *3* фиг. 1. По увеличению максимума в области 240 $m\mu$ было рассчитано количество абиэтиновой кислоты, увеличившееся за счет изомеризации неоабиэтиновой кислоты и левопимаровой кислоты в абиэтиновую, равное 80%, что подтверждает данные о количестве неоабиэтиновой кислоты (31%), найденное ранее. Для определения процентного содержания кислот декстропимарового типа исходные смоляные кислоты изомеризовались в бензольном растворе хлористым водородом и обрабатывались малеиновым ангидридом. Таким образом удалялись левопимаровая, абиэтиновая и неоабиэтиновая кислоты; после удаления аддукта с малеиновым ангидридом остаточные кислоты исследовались спектрографически. Спектр поглощения остаточных кислот представлен на фиг. 2.



Фиг. 2. Ультрафиолетовй спектр поглощения смоляных остаточных кислот Pinus Pithyusa

Спектр поглощения остаточных кислот показывает отсутствие кислот абиэтинового типа (отсутствие максимума 270 $m\mu$, характерного для левопимаровой кислоты, максимума 240 $m\mu$, характерного для абиэтиновой кислоты, и максимума 250 $m\mu$, характерного для неоабиэтиновой кислоты). Остаточные смоляные кислоты составляют 16% всех кислот.

Содержание в них декстропимаровой кислоты определялось, по Зандерману [7], на основании вращения плоскости поляризации и оказалось равным 7,7%, считая на сумму всех кислот живицы. В остаточных кислотах могли содержаться также следующие смоляные кислоты: дегидроабиэтиновая, дигидроабиэтиновая и изодекстропимаровая. Небольшой максимум в области 275 $m\mu$ в кривой поглощения остаточных кислот может указывать на присутствие дегидроабиэтиновой кислоты [5]. Попытки обнаружить дигидроабиэтиновую кислоту через ее нерастворимый лактон не дали положительных результатов. Таким образом, наиболее вероятным вторым компонентом остаточных кислот является изодекстропимаровая кислота.

Таблица 1

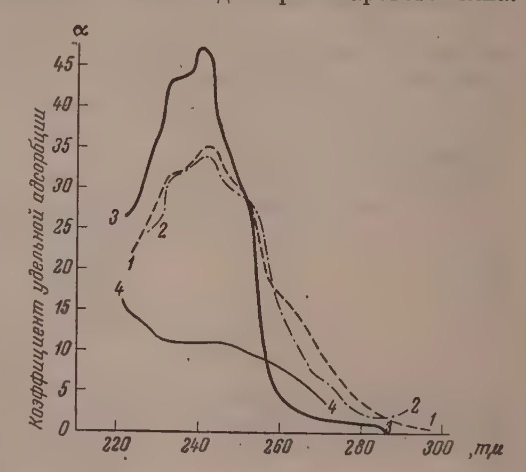
Состав	Кристаллическая часть живицы	Жидкая часть живицы
Левопимаровая	8	8
Абиэтиновая	38	40
Неоабиэтиновая	31	33
Декстропимаровая	8	12
Изодекстропимаровая и др.	15	7

Для исследования смоляных кислот живицы P. Pithyusa, оставшихся в растворе живицы, они выделялись в виде циклогексиламинной соли. Количество смоляных кислот в жидкой части живицы составило 60%. После выделения свободных кислот из циклогексиламинной соли борной кислотой они исследовались аналогично кристаллическим смоляным кислотам. Свободные кислоты имели $[\alpha]_D$ — 20,5 и кислотное число 132 (по едкому натру).

Спектры поглощения кислот представлены на следующих кривых фиг. 3: кривая *1* — исходных смоляных кислот, кривая *2* — после обработки малеиновым ангидридом, кривая *3* — после изомеризации хлористым водородом и кривая *4* — остаточных кислот декстропимарового типа.

Состав смоляных кислот, выделенных из кристаллической части и жидкой части живицы, определен и показан в табл. 1.

Таким образом, состав смоляных кислот, выкристаллизовавшихся из живицы и оставшихся в растворе, один и тот же.

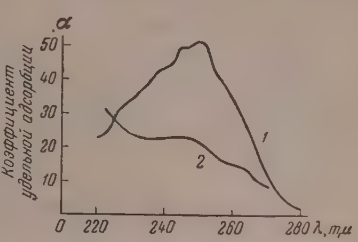


Фиг. 3. Ультрафиолетовый спектр поглощения смоляных кислот, выделенных из жидкой части живицы Pinus Pithyusa: *1* — исходных кислот; *2* — кислот, очищенных от левопимаровой кислоты; *3* — изомеризованных HCl кислот; *4* — остаточных кислот

Идентификация отдельных смоляных кислот живицы P. Pithyusa проводилась в основном оптическими методами. Для подтверждения этих данных нами было проведено выделение отдельных смоляных кислот через их характерные аминовые соли. С этой целью смоляные кислоты, выкристаллизовавшиеся из живицы, превращались в дибутиламиновую соль. После ряда перекристаллизаций из метилацетата была выделена соль с т. пл. 159—160° и $[\alpha]_D$ —68°, соответствующая, по литературным данным, дибутиламинной соли абиэтиновой кислоты (т. пл. 159—161° и $[\alpha]_D$ — 69°) [8]. Из соли была выделена абиэтиновая кислота с т. пл. 172—173° и $[\alpha]_D$ — 105°. Неоабиэтиновая кислота была выделена при помощи 2-метил-2-амино-1-пропаноловой соли (бутаноламиновой соли).

Для этой цели кристаллические смоляные кислоты, освобожденные от левопимаровой кислоты обработкой на холоду малеиновым ангидридом, превращались в бутаноламиновую соль. После перекристаллизации соли по треугольной схеме была выделена фракция с $[\alpha]_D + 100°$, что соответствует соли неоабиэтиновой кислоты $[\alpha]_D + 102°$ [3]. Спектр поглощения соли представлен на кривой *1* фиг. 4.

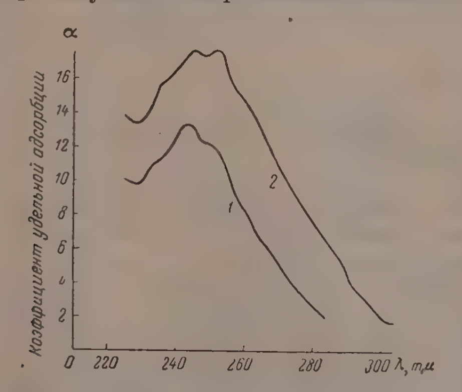
Кроме бутаноламиновой соли при перекристаллизации была выделена соль с $[\alpha]_D \pm 0°$, соответствующая изодекстропимаровой кислоте. Изодекстропимаровая кислота, выделенная из соли, имела т. пл. 160—162° и $[\alpha]_D \pm 0$. Литературные данные: т. пл. 162—164° и $[\alpha]_D \pm 0°$ [9]. Спектр поглощения изодекстропимаровой кислоты представлен на фиг. 4 кривой *2*. Для выделения декстропимаровой кислоты остаточные кислоты неабиэтинового типа превращались в бутаноламиновые соли, и перекристаллизацией выделялась соль изодекстропимаровой кислоты. Из маточного раствора солей была выделена декстропимаровая кислота с т. пл. 220° и $[\alpha]_D + 76°$. Литературные данные: т. пл. 217—219° и $[\alpha]_D + 79$ [9]. Спектр поглощения декстропимаровой кислоты представлен на фиг. 4 кривой *2*, идентичной кривой поглощения изодекстропимаровой кислоты.



Фиг. 4. Ультрафиолетовый спектр поглощения: *1* — бутаноламинной соли неоабиэтиновой кислоты, выделенной из смоляных кислот Pinus Pithyusa; *2* — *D*-пимаровой и изо-*d*-пимаровой кислоты, выделенных из живицы сосны Pinus Pithyusa

СОСТАВ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЖИВИЦЫ PINUS INSIGNIS

Живица сосны P. Insignis была получена Адо в районе Сочи канюльным методом. Состав летучей части был изучен ранее [10]. Ввиду того что изучение выкристаллизовавшихся и растворенных смоляных кислот живицы P. Pithyusa не дал существенной разницы, смоляные кислоты живицы P. Insignis выделялись целиком через трудно растворимую циклогексиламиновую соль. Смоляные кислоты, выделенные из соли, имели $[\alpha]_D$ — 90,6° (спирт), кислотное число 130 и составляли 58,5% живицы. Спектр поглощения их представлен на фиг. 5 кривой *1*. Количество левопимаровой кислоты определялось оптическим методом после удаления левопимаровой кислоты из кислот малеиновым ангидридом.

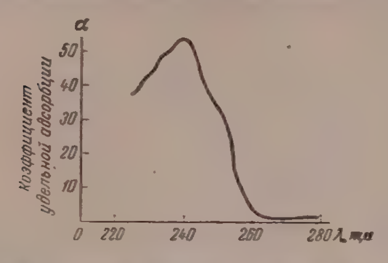


Фиг. 5. Ультрафиолетовый спектр поглощения смоляных кислот живицы сосны Pinus Insignis: *1* — исходных кислот; *2* — кислот, очищенных от левопимаровой кислоты

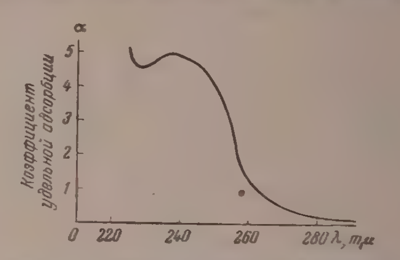
Спектр поглощения кислот после обработки малеиновым ангидридом представлен на фиг. 5 кривой *2*. Количество левопимаровой кислоты составляло 35%. Абиэтиновая и неоабиэтиновая кислоты определялись по изменению вращения и спектрам поглощения смоляных кислот, изомеризованных хлористым водородом (фиг. 6). Количество абиэтиновой кислоты 6,5 %, неоабиэтиновой кислоты 14%. Декстропимаровая кислота определялась по вращению плоскости поляризации остаточных кислот декстропимарового типа

(спектр поглощения см. фиг. 7) и составляла 28% всех смоляных кислот. Определения изодекстропимаровой кислоты не производилось.

Если сравнить состав смоляных кислот изучаемых живиц с составом смоляных кислот из живицы других хвойных, то можно видеть (табл. 2), что смоляные кислоты живицы P. Pithyusa отличаются малым содержа-



Фиг. 6. Ультрафиолетовый спектр поглощения смоляных кислот Pinus Insignis, изомеризованных HCl



Фиг. 7. Ультрафиолетовый спектр поглощения остаточных смоляных кислот Pinus Insignis

нием левопимаровой кислоты и большим содержанием абиэтиновой и неоабиэтиновой кислот. Состав смоляных кислот из живицы Pinus Insignis близок к таковому живицы других хвойных.

Таблица 2

Смоляные кислоты из живицы сосны	Левопимаровая	Абиэтиновая	Неоабиэтиновая	Декстропимаровая	Изодекстропимаровая
P. Silvestris	35			18 [11] [12]	
P. Maritima	34,6				
P. Palustris	30—35	15—20	15—20	8]12]	8 [5]
P. Caribbea	28,3				

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кристаллических смоляных кислот живицы P. Pithyusa

Выкристаллизовавшиеся из живицы смоляные кислоты отсасывались; они имели $[\alpha]^{20}_{D}$ — 21° (спирт) и кислотное число 120 (по едкому натру).

Для определения левопимаровой кислоты смоляные кислоты (50 *г*), растворенные в эфире, обрабатывались при комнатной температуре трижды перегнанным малеиновым ангидридом. После 2-часового перемешивания и стояния в течение нескольких часов эфирный раствор медленно выливался в 3% -ный раствор едкого натра, взятого в количестве, необходимом для нейтрализации кислот: раствор доводился дистиллированной водой до 3 *л*, и смоляные кислоты регенерировались борной кислотой. Борная кислота добавлялась до pH 6,2 (по бромтимолсинему). Эфирная вытяжка промывалась водой, сушилась сульфатом натрия, и эфир отгонялся. Получена трудно кристаллизующаяся смола с $[\alpha]_D + 4°$ (спирт) и кислотным числом 130. Определение левопимаровой кислоты производилось по формуле $X=(C-B)$ $(A-B)$, где A—вращение чистой левопимаровой кислоты = —276°: B — вращение смоляных кислот после обработки малеиновым ангидридом и C— вращение исходных смоляных кислот. Содержание левопимаровой кислоты было найдено 8%. Содержание абиэтиновой и неоабиэтиновой кислот производилось спектрофото-

метрически по Гаррису [5]. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4 в спиртовом растворе.

Для определения содержания кислот декстропимарового типа смоляные кислоты (200 *г*) растворялись в бензоле; к раствору добавлялся малеиновый ангидрид, и раствор насыщался сухим хлористым водородом. Бензольный раствор нагревался на водяной бане 50 *ч*. Бензол отгонялся с водяным паром, остаток промывался горячей водой для удаления малеинового ангидрида, обрабатывался раствором едкого натра; раствор доводился до 6 *л*, и при перемешивании прибавлялась разбавленная соляная кислота до pH 6,2 (по бромтимолсинему). Выпавшие кислоты экстрагировались эфиром. Эфирный раствор промывался водой, сушился сульфатом натрия и выпаривался. Остаточные кислоты имели $[\alpha]_D = +14{,}3°$ (спирт), весили 33 *г*, что составляет 16% от всех кислот.

Содержание декстропимаровой кислоты определялось по Зандерману [7]

$$S = \frac{100\,[([\alpha]_{D_\varepsilon}) + 104{,}2]}{183{,}5},$$

где $+79{,}3$ — вращение декстропимаровой кислоты; 104,2 — вращение абиэтиновой кислоты; $183{,}5 = 104{,}2 + 79{,}3$ и $[\alpha]_{D_\varepsilon}$ — вращение изомеризованных кислот, $[\alpha]_{D_\varepsilon}$ в данном опыте $= -90°$; $x = 7{,}7\%$. Содержание кислот абиэтинового типа было подтверждено выделением аддукта с малеиновым ангидридом из изомеризованных хлористым водородом и обработанных малеиновым ангидридом исходных кислот. Из 200 *г* кислот было получено 200 *г* (70%) аддукта с т. пл. 220° и $[\alpha]_D - 24°$ (спирт).

Исследование смоляных кислот, выделенных из жидкой части живицы P. Pithyusa

100 *г* жидкой части живицы растворялись в ацетоне, и к раствору прибавлялся ацетоновый раствор циклогексиламина. Выделилось 80 *г* циклоксиламиновой соли, что соответствует количеству смоляных кислот в жидкой части живицы 60%. Смоляные кислоты, выделенные из соли обработкой эфирного раствора соли раствором борной кислоты, имели $[\alpha]_D - 20{,}5°$ и кислотное число 132. Вращение кислот после обработки малеиновым ангидридом изменилось от $[\alpha]_D - 20{,}5$ до $[\alpha]_D + 2{,}45°$. Вращение кислот после изомеризации хлористым водородом увеличилось с $[\alpha]_D - 20{,}5°$ до $[\alpha]_D - 70{,}5°$. Остаточные кислоты после изомеризации хлористым водородом составляли 20% от взятых кислот и имели $[\alpha]_D + 13{,}5°$.

Идентификация кислот через их аминные соли

32 *г* кристаллической части живицы, содержащие 28 *г* смоляных кислот, растворялись в ацетоне и обрабатывались ацетоновым раствором дибутиламина. После длительного стояния было получено 12 *г* дибутиламиновой соли с $[\alpha]_D - 35°$ (спирт) и т. пл. 141—143°. После перекристаллизации из большого объема метилацетата было получено 3,5 *г* соли с $[\alpha]_D - 68°$ и т. пл. 159—160°. Дибутиламиновая соль абиэтиновой кислоты имеет т. пл. 159—161° и $[\alpha]_D - 69°$. Выделенная разбавленной соляной кислотой и перекристаллизованная из уксусной кислоты абиэтиновая кислота имела т. пл. 172—173° и $[\alpha]_D - 102°$ (спирт).

Идентификация неоабиэтиновой и изодекстропимаровой кислот

40 *г* смоляных кислот, освобожденных от левопимаровой кислоты обработкой малеиновым ангидридом на холоду, растворялись в ацетоне

и при энергичном перемешивании обрабатывались ацетоновым раствором бутаноламина (2-амино-2-метил-1-пропанола). Получено 31 г солей с т. пл. 178—180° и $[\alpha]_D - 7.2°$ (спирт). Бутаноламиновые соли перекристаллизовывались по треугольной схеме из большого количества метилацетата. В одном из опытов были получены следующие фракции: K_1 (I), т. пл. 183—185° и $[\alpha]_D + 11°$ (21 г); K_1 (II) с $[\alpha]_D + 13°$ (17 г); K_1 (III) с $[\alpha]_D + 17°$ (11 г); K_2 (II) с $[\alpha]_D - 32°$ (2.5 г); K_1 (IV) с $[\alpha]_D + 15°$ (9.5 г); K_1 (V) с $[\alpha]_D + 5°$ (7.5 г); K_1 (VI) с $[\alpha]_D + 3°$ (6 г); K_1 (VII) с $[\alpha]_D$ 0° (2 г); K_2 (III) с $[\alpha]_D + 91°$ (11 г).

Перекристаллизацией K_2 (III) из метилацетата была получена фракция соли с $[\alpha]_D + 100°$. Бутаноламиновая соль неоабиэтиновой кислоты имеет $[\alpha]_D + 102°$ [3]. Фракция K_1 (VII) с $[\alpha]_D \pm 0°$ соответствует бутаноламиновой соли изодекстропимаровой кислоты. Регенерированная соляной кислотой из соли изодекстропимаровая кислота имела т. пл. 160—162° и $[\alpha]_D \pm 0°$, что соответствует литературным данным [9].

Для выделения декстропимаровой кислоты 20 г остаточных кислот декстропимарового типа обрабатывались в ацетоновом растворе бутаноламином. Выделилось 19 г бутаноламиновых солей. После ряда перекристаллизаций из метилацетата была получена фракция соли с $[\alpha]_D = \pm 0°$, соответствующая соли изодекстропимаровой кислоты. Ацетоновый раствор оставшихся солей выпаривался досуха: остаток растворялся в эфире, и кислоты выделялись 10%-ной соляной кислотой. Кислоты растворялись в ацетоне и охлаждались до —20°. Выпавшие кислоты перекристаллизовывались из ледяной уксусной кислоты до постоянного вращения $[\alpha]_D + 76°$; т. пл. 220°.

Состав смоляных кислот живицы P. Insignis

Исследование проводилось так же, как и в случае живицы Pinus Pithyusa. Смоляные кислоты выделялись через циклогексиламиновую соль. Соль имела $[\alpha]_D - 90.6°$. После обработки малеиновым ангидридом $[\alpha]_D + 10°$. Отсюда левопимаровой кислоты содержится 35%. После изомеризации хлористым водородом $[\alpha]_D - 58°$. Остаточные кислоты имели $[\alpha]_D + 38°$.

Получение бутаноламина (2-амино-2-CH_3-1 пропанола)

1. Получение нитробутанола (2-нитро-2-метилпропанола-1. В смесь 175 г 2-нитропропана (т. кип. 115—117°) и 245 г формалина добавлялось несколько кусочков $KHCO_3$ и K_2CO_3: смесь встряхивалась. Происходило разогревание. Затем продукт экстрагировался несколько раз эфиром: эфирная вытяжка сушилась $CaCl_2$ и эфир отгонялся. Получено 200 г нитробутанола (90% от теорет.)— желтая трудно кристаллизующаяся масса.

2. Получение бутаноламина. Смесь 620 мл воды, 240 г $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 20 г H_2SO_4, 440 г порошкообразного железа нагревалась до 100°. Затем в течение 4 ч прибавлялось 200 г нитробутанола, растворенного в 300 мл воды, после чего нагревание продолжалось еще 1 ч. В колбу добавлялось 1.5 л керосиновой фракции (т. кип. 160—192°), керосин отгонялся с обратным возвратом (верхний керосиновый слой возвращался обратно в колбу), затем отгонялись 600 мл керосина, и слои разделялись. Водный слой отделялся, подкислялся, и вода выпаривалась. Полученный осадок подщелачивался, слой амина перегонялся в вакууме. Получено 100 г амина [т. кип. 72° [14 мм)]; 88 90° (30 мм), т. е. 67% от теорет.

ВЫВОДЫ

1. Изучен состав смоляных кислот живицы P. Pithyusa. Состав выкристаллизовавшейся и оставшейся растворенной части смоляных кислот одинаков. Смоляные кислоты содержат: левопимаровой кислоты 8%,

абиэтиновой 35%, неоабиэтиновой 31%, декстропимаровой 8%, изодекстропимаровой и других 15%.

2. Изучен состав смоляных кислот живицы P. Insignis. Смоляные кислоты содержат: левопимаровой кислоты 35%, абиэтиновой 6,5%, неоабиэтиновой 14%, декстропимаровой 24%.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 16.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dupont, Bull. (4), 29, 718 (1921); L. Ruzicka, Fr. Balăs Vilim, Helv. 7, 458 (1924); S. Palkin, G. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 55, 3677 (1933); G. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 70, 3671 (1948); G. C. Harris, J. Sparks, J. Am. Chem. Soc. 70, 3671 (1948); J. M. Frey, R. Lombard, C. r. 231 445 (1950).
2. Fr. Balaš, Casopis Ceskoslovenskeho Lecarnistva 7, 320 (1927).
3. G. C. Harris, T. S. Sanderson, J. Am. Chem. Soc. 70, 334 (1948).
4. V. Loeblich, D. Baldwin, R. Lawrence, J. Am. Chem. Soc. 77, 2823 (1955).
5. G. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 70, 3672 (1948).
6. Б. А. Арбузов и др. ЖПХ 5, 787 (1932).
7. W. Sandermann, Ber. 71, 2005 (1938).
8. Н. Ф. Комишлов, Состав канифоли и строение смоляных кислот сосны и ели, Изд. АН СССР, 1955.
9. G. C. Harris, T. Sanderson, J. Am. Chem. Soc. 70, 2079 (1948).
10. Б. А. Арбузов, В. С. Абрамов и Ф. Г. Валитова, ЖОХ 2, 376 (1933).
11. Н. Ф. Комишлов, Лесохим. пром. № 9, 10 (1940).
12. Б. А. Арбузов, Лесохим. пром. № 5, 6 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Л. М. ФЕОФАНОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ Н.УНДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

В наших предыдущих сообщениях [1,2] были изложены результаты контактно-каталитических превращений н.гептана и н.декана в присутствии некоторых металлов восьмой группы при повышенных температурах и давлениях водорода. Изучением продуктов катализа указанных углеводородов было установлено протекание следующих основных реакций: а) ароматизации; б) скелетной изомеризации; в) гидрогенолиза исходных и полученных углеводородов в углеводороды меньшего молекулярного веса; г) образования пяти- и шестичленных цикланов. При этом было показано, что степень превращения исходных углеводородов в значительной мере определяется химической природой примененных металлов.

При исследовании фракции с т. кип. 97—100°, выделенной в результате четкой ректификации катализата, полученного в контакте с $Ru—SiO_2$, было, обнаружено в ней наряду с неизмененным н. гептаном, содержание ~5% метилциклогексана. Это новое наблюдение непосредственного образования метилциклогексана в реакции каталитической дегидроциклизации н. гептана показывает меньшую скорость реакции дегидрогенизации промежуточно образующегося гексагидротолуола в толуол на $Ru—SiO_2$, чем скорость циклизации н.гептана. Спектроскопическое исследование фракции с т. кип. 65—100° парафинонафтеновой части катализата н. декана показало, что она состоит из смеси пятичленных цикланов (главным образом метилциклопентан) и изоалканов. Судя по анилиновой точке (52,5°), эта фракция содержала ~55% цикланов. Во фракции с т. кип. 100—130° при помощи спектров комбинационного рассеяния света был обнаружен метилциклогексан в смеси с изоалканами состава C_8; каталитическим дегидрированием ее на платинированном угле при 300° был получен катализат, в котором после сульфирования, разложения сульфокислоты и исследования УФ-спектров поглощения был идентифицирован толуол.

Образование в принятых условиях пяти- и шестичленных цикланов представляет особый интерес и показывает, что этот процесс имеет место не только под обыкновенным давлением на платинированном угле с большим содержанием платины (20%), как это показано Казанским и Либерманом с соавторами [3,4], но и под давлением водорода на платино-глиноземном катализаторе, содержащем всего лишь 1% платины.

Продолжая исследования в этом направлении, в настоящей работе нами изучалось поведение н.ундекана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах. В литературе почти отсутствуют работы по изучению превращений высокомолекулярных алканов. Это, очевидно, объясняется тем, что исследования подобного рода встречают ряд трудностей, обусловленных отсутствием химических и физических методов анализа получающихся при этих превращениях углеводородных смесей. Однако успехи в области спектроскопии позволили до известной степени подойти к разрешению

этой задачи. Метод, описанный в нашей предыдущей работе [2], дает возможность определить степень разветвленности высших алканов путем исследования их инфракрасных спектров. При исследовании полученных нами катализатов был применен комбинированный метод (четкая ректификация, хроматографическая адсорбция и оптический анализ), позволивший в значительной степени разобраться в продуктах превращений н.ундекана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез н.ундекана. Углеводород был синтезирован двумя методами: 1) по Гриньяру, из магнийгептилбромида и н. бутилового альдегида получался ундециловый спирт, который дегидратировался до ундецена над окисью алюминия в проточной системе при 320°. Этот углеводород после соответствующей обработки гидрировался над 1%-ным платинированным углем при 220—225° в токе электролитического водорода; 2) из ундеценовой кислоты гидрированием ее до соответствующего спирта в автоклаве над медно-хромовым катализатором, приготовленным по методу Адкинса и Коннор [5]. В дальнейшем полученный спирт переводился в соответствующий углеводород теми же путями, как и в первом случае. Углеводород, синтезированный обоими способами, перегонялся под вакуумом на колонке в 33 теоретические тарелки и обладал следующими свойствами: т. кип. 128,2° (100 *мм*); 195,5—196° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4172; d_4^{20} 0,7406; т. заст. — 25,6°. В литературе для этого углеводорода приводятся следующие константы: т. кип. 127,95° (100 *мм*) и 195,84° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4172; d_4^{20} 0,7402 и т. заст. — 25,65° [6].

Катализаторы. В качестве катализаторов были использованы 0,5%-ный палладированный и 0,5%-ный платинированный глиноземы, а также 8% никеля на том же носителе. Окись алюминия, использованная нами для приготовления катализаторов, была прокалена при 500° в течение 2,5—3 *ч* и пропитана фтористоводородной кислотой с таким расчетом, чтобы в сухой окиси алюминия содержалось 0,5% HF. Катализаторы были восстановлены в течение 10—12 *ч* при 320—340° в токе электролитического водорода.

Условия проведения опытов. Опыты проводились в установке проточного типа [1] при 20 *атм* давления водорода, молярное отношение H_2: н.ундекан равно 5, объемная скорость подачи углеводорода 1,1—1,2 $ч^{-1}$. Температура варьировалась от 350 до 450°. В каждый опыт бралось от 80 до 110 *г* углеводорода.

Исследование полученных катализатов. Свойства жидких катализатов характеризовались определением удельного веса, коэффициентом рефракции и содержанием ароматических углеводородов сернокислотным методом. Перед адсорбцией ароматических углеводородов от катализатов отгонялись на колонке эффективностью в 33 теоретические тарелки углеводороды, выкипающие до 40°. Затем ароматические углеводороды выделялись путем хроматографической адсорбции на силикагеле; после выделения они подвергались фракционировке и идентификации. Из парафинонафтеновой части катализата перед отделением н. парафинов от изопарафинов при помощи мочевины отгонялись углеводороды, выкипающие до 100°. Оставшаяся часть катализата подвергалась обработке мочевиной, и полученные углеводороды фракционировались Для установления их молекулярного состава применялся оптический анализ. Полученные результаты представлены в табл. 1—4.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением температуры проведения опытов степень превращения н. ундекана во всех случаях возрастает, но неодинаково для различных катализаторов. Наибольшая степень превращения наблюдается на палладиевом катализаторе при 410°. Параллельно с этим увеличивается содержание предельных углеводородов в газе.

Таблица 1

Свойства катализатов н.ундекана, полученных в контакте с различными катализаторами

Катализаторы	Температура опыта, в °С	Свойства катализатов			Степень превращения исходного н.ундекана, в %	Состав газа	
		n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов, в объемн. %		H_2, в %	C_nH_{2n+2}, в %
0,5% $Pd-Al_2O_3$	350	1,4167	0,7398	—	10,9	99,0	1,0
	385	1,4145	0,7285	0,5	42,7	98,2	1,8
	410	1,4200	0,6994	12,0	67,2	82,2	18,8
0,5% $Pt-Al_2O_3$	350	1,4167	0,7405	—	3,7	99,0	1,0
	385	1,4160	0,7404	—	7,2	99,0	1,0
	410	1,4160	0,7371	2,0	10,2	96,0	4,0
	450	1,4162	0,7335	4,0	22,3	89,4	10,6
8% $Ni-Al_2O_3$	350	1,4160	0,7392	—	5,4	97,0	3,0
	385	1,4160	0,7359	3,0	20,0	70,0	30,0

Особенно большое газообразование наблюдается на никелевом катализаторе при 385°; поэтому опыты с этим катализатором при более высоких температурах проведены не были. Одновременно с ростом газообразных продуктов в жидких катализатах увеличивается количество углеводородов, выкипающих ниже 40°. Так, в случае палладиевого катализатора из катализата, полученного при 385°, было выделено 1,6% 2-метилбутана и 1,2% н. пентана, а из катализата, полученного в тех же условиях на никелевом катализаторе, — 1,6% 2-метилбутана и 2,6% н. пентана. Катализаты, полученные при 385 и 410° на платинированном глиноземе, совершенно не содержали ни изопентана, ни н. пентана. В катализате,

Таблица 2

Свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализатов н.ундекана

Катализатор	Количество вещества, в г	Пределы выкипания в °С	Свойства		Результаты оптического анализа
			n_D^{20}	d_4^{20}	
$Pd-Al_2O_3$	18,6	102—108	1,4948	0,8618	В основном толуол
		108—125	1,4963	0,8628	Основной продукт толуол
		125—150	1,4995	0,8661	Толуол (3—5%), *p*-ксилол 5% и *m*- и *o*-ксилолы в равных количествах
		150—168	1,5020	0,8708	Псевдокумол и небольшое количество 1-метил-3-этилбензола
$Pt-Al_2O_3$	9,7	108—125	1,4886	0,8608	Основной продукт толуол
		125—145	1,4838	0,8620	Следы толуола, 8—10% *p*-ксилола и в равных количествах остальные два изомерных ксилола
$Ni-Al_2O_3$	4,5	85—108	1,4910	—	Не исследовалось
		109—125	1,4940	0,8630	Основной продукт толуол
		125—145	1,4938	0,8614	Основным продуктом являются ксилолы с преобладанием орто-изомера

Таблица 3

Нормальные парафины, выделенные после обработки мочевиной катализатов, полученных на различных катализаторах при различных температурах

Вещество	Катализаторы								
	0,5% $Pd-Al_2O_3$			0,5% $Pt-Al_2O_3$				8% $Ni-Al_2O_3$	
	Температура опыта в °C								
	350	385	410	350	385	410	450	350	385
Углеводороды, выкипавшие ниже н.ундекана, в г	—	4,9	4,2	—	—	—	5,1	3,0	3,3
То же, в вес. % на катализат	—	4,4	2,6	—	—	—	6,2	3,2	4,4
н.ундекан в г	90,0	48,5	24,0	78,6	88,0	90,0	50,4	76,5	50,9
„ в вес. % на катализат	83,1	43,5	14,6	84,3	85,1	81,6	59,5	83,9	66,1

полученном при 410° на $Pd—Al_2O_3$, содержалось 15% 2-метилбутана и 12% н. пентана.

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализатов, представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены результаты их оптического анализа. Данные табл 2 показывают, что при проведении н. ундекана над исследованными катализаторами получается ряд ароматических углеводородов с меньшим числом атомов углеводорода, чем у исходного углеводорода.

Из катализатов после удаления углеводородов, выкипавших до 40°, и ароматических были отогнаны углеводороды, выкипавшие до 100°, а затем оставшаяся часть была подвергнута обработке мочевиной с целью отделения парафинов нормального строения от изопарафиновых углеводородов. Полученные после такой обработки углеводороды были подвергнуты четкой ректификации и оптическому анализу (табл. 3 и 4). В большинстве случаев отдельные фракции, выделенные из катализатов, полученных на различных катализаторах, но имеющие одинаковые свойства (n_D^{20}, d_4^{20}, пределы выкипания), объединялись и затем уже подвергались оптическому анализу.

Из катализата, полученного на $Pd—Al_2O_3$ при 385°, было выделено 7,0 *г* фракции, выкипавшей до 100° (6,6% в расчете на полученный катализат). Полученная смесь углеводородов была разделена на более узкие фракции, которые затем были подвергнуты оптическому анализу. При этом были идентифицированы следующие углеводороды: 2,2-диметилбутан-2-метилпентан, 3-метилпентан, метилциклопентан и н. гептан. Из катализата, полученного на том же катализаторе при 410°, была изолирована аналогичная фракция в количестве 23,4 *г* (14,6% в пересчете на катализат). После фракционирования оптическим анализом в ней было установлено наличие следующих углеводородов: 2,2-диметилбутан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, метилциклопентан, н. гексан, 2-метилгексан и н. гептан. Из катализатов, полученных на $Pt—Al_2O_3$ при 385, 410 и 450°, также были выделены фракции, выкипавшие до 100°, в количествах 1,6 *г* (1,5% на катализат), 2,7 *г* (2,4% на катализат) и 4,2 *г* (5% на катализат) соответственно. Ввиду их незначительных количеств подробному анализу они не подвергались. Из катализата, полученного на $Ni—Al_2O_3$ при 385°, было выделено всего лишь 1,2 *г* (1,5% на катализат) такой же головной фракции.

Анализ экспериментального материала, полученного при изучении превращений н. ундекана в присутствии мелкодисперсных Pd, Pt и Ni, отложенных на окиси алюминия, показывает, что этот углеводород, в за-

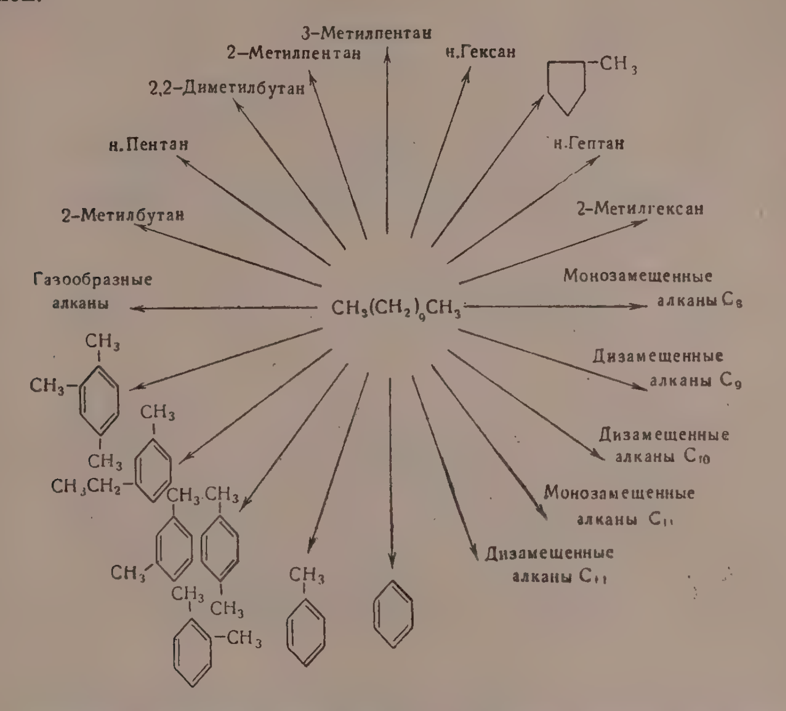
Таблица 4

Фракционный состав, свойства и результаты оптического анализа изопарафинов, выделенных из катализатов после обработки их мочевиной

Пределы выкипания в °C	Свойства объединенной фракции		Найденные углеводороды	Катализаторы								
				0,5% $Pd-Al_2O_3$			0,5% $Pt-Al_2O_3$				8% $Ni-Al_2O_3$	
				Температура опыта в °C								
	n_D^{20}	d_4^{20}		350	385	410	350	385	410	450	350	385
125—135	1,4060	0,7222	Монозамещенные состава C_8	—	1,0*	0,6	—	—	—	0,35	—	1,8
135—150	1,4152	0,7429	Дизамещенные состава C_9	—	1,7	0,6	—	—	—	0,3	—	1,6
150—165	1,4170	0,7469	Дизамещенные состава C_{10}	0,5	1,6	0,5	—	—	—	0,5	—	1,8
165—175	1,4187	0,7481	Основная масса — дизамещенные состава C_{10}	0,9	2,4	1,6	—	—	0,5	0,6	—	1,9
175—185	1,4190	0,7460	Дизамещенные состава C_{11}	1,6	6,3	5,2	—	1,2	1,4	1,8	1,3	2,1
185—188	1,4185	0,7440	Монозамещенные состава C_{11} с преобладанием замещения в положении 2	2,6	9,2	6,6	1,2	1,3	1,6	3,7	1,9	2,5
188—190	1,4183	0,7425	Смесь монозамещенных состава C_{11} с н.ундеканом	4,7	10,9	8,6	1,4	1,9	1,9	5,9	1,7	3,5

* Цифры указывают содержание изопарафинов в катализатах в весовых процентах.

висимости от условий опыта, претерпевает разнообразные превращения. Реакции, идущие в принятых условиях, могут быть выражены следующей схемой:



Основными реакциями превращений н. ундекана являются изомеризация, гидрокрекинг и частичная дегидроциклизация его с образованием ароматических углеводородов различного молекулярного веса. Удельное значение отдельных реакций зависит от температуры опыта и от химической природы катализирующего металла. Так, если при 385° (и прочих одинаковых условиях) на Pd —Al_2O_3 степень превращения исходного углеводорода составляет 42,7%, то для Pt — Al_2O_3 и Ni — Al_2O_3 она составляет всего лишь 7,2 и 2 2,3% соответственно. При этом в случае Ni — Al_2O_3 отходящий газ содержал 30% предельных углеводородов, тогда как на Pt — Al_2O_3 и Pd — Al_2O_3 они составляли всего 1,8 и 1,0% соответственно. Таким образом, 8%-ный Ni — Al_2O_3 вызывает более глубокий гидрогенолиз исходного углеводорода, чем Pd — Al_2O_3 и Pt — Al_2O_3. Что касается значительной разницы в изомеризующих свойствах Pd — Al_2O_3 и Pt — Al_2O_3, то таковые, по-видимому, зависят не только от химической природы металла, а обусловлены также различной «кислотностью» катализаторов. В восстановленных катализаторах были определены pH (потенциометром P-5), значения которых составляли 6,2 для Pd — Al_2O_3 и 8,3 для Pt — Al_2O_3. Удельные поверхности этих двух катализаторов практически не отличались: Pd — Al_2O_3 имела 154 *м²/г*, а Pt — Al_2O_3 160 *м²/г*.

Что касается содержания в катализатах н. ундекана ароматических углеводородов с различным молекулярным весом, то они могли образоваться как благодаря непосредственной дегидроциклизации исходного углеводорода с последующим деалкилированием и алкилированием образовавшихся ароматических углеводородов, так и за счет дегидроциклизации продуктов гидрогенолиза н. ундекана, содержащих в цепи не менее шести углеродных атомов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические свойства мелкодисперсных палладия, платины и никеля, отложенных в малых концентрациях на окиси алюминия, в превращениях н. ундекана при 350—450° под давлением водорода 20 *атм* в проточной системе.

2. Установлено, что степень превращения исходного углеводорода в значительной мере определяется природой катализатора.

3. Показано, что в принятых условиях основным направлением превращений н. ундекана являются реакции изомеризации, гидрокрекинга и частичной дегидроциклизации.

4. Рассмотрен вопрос о путях образования ароматических углеводородов из н. ундекана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 352.
3. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, 77 (1954).
4. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. И. Алексанян и Х. Е. Стерин, ДАН 95, 281 (1954).
5. H. Adkins, R. Connor, J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
6. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953, стр. 44.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

Н. И. ШУЙКИН, Е. Д. ТУЛУПОВА и З. П. ПОЛЯКОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАКСИЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Изучение условий контактно-каталитических превращений *м*-ксилола с целью получения пара-изомера имеет в настоящее время большое практическое значение в связи с тем, что он является исходным продуктом для синтеза терефталевой кислоты. Последняя, как известно, применяется для производства высококачественных синтетических волокон [1], нашедших широкое использование в народном хозяйстве. Проблема увеличения ресурсов *p*-ксилола возникает ввиду того, что содержание его в смеси ароматических углеводородов состава C_8 незначительно. Что касается мета-изомера, то он составляет наибольшую часть ксилольных фракций нефти, термической переработки угля и нефти, а также продуктов каталитического крекинга и реформинга нефтяных погонов; в химическом отношении он пока является менее ценным, чем два других его изомера.

Разделение смеси изомерных ксилолов осуществляется четкой ректификацией [2] (отделение *о*-ксилола) и низкотемпературной кристаллизацией [1, 3] (отделение *p*-ксилола от мета-изомера). В настоящее время этот метод преимущественно и используется в технике. Согласно вычисленным термодинамическим данным [4], реакция изомеризации *m*-ксилола и *о*-ксилола в *p*-ксилол возможна. Так, например, в результате изомеризации *m*-ксилола при 127° установлен следующий равновесный состав смеси ароматических углеводородов C_8: *m*-ксилола 55,8 мол. %, *о*-ксилола 18,6%, *p*-ксилола 23,8%, этилбензола 1,8%.

В литературе имеется также ряд работ, посвященных изучению превращений *m*-ксилола в присутствии хлористого алюминия [5—12]. Целью этих исследований являлось главным образом изучение условий упрощения молекулы ксилола с образованием бензола и толуола [8, 10, 12], или изучение характера перемещения метильных групп как внутри одной молекулы, так и из одной молекулы ксилола в другую [5—7,12]. Условия перегруппировки метильных групп в ксилолах под влиянием хлористого алюминия изучались Норрисом и Ваала [11]. В согласии с ранними исследованиями [5—7] ими также было установлено наличие *p*-ксилола в продуктах превращения *m*-ксилола в контакте с хлористым алюминием. Во всех указанных работах были приняты условия, близкие к условиям проведения реакции Фриделя — Крафтса. В продуктах реакции, наряду с тремя изомерными ксилолами, были найдены также толуол и значительные количества триметилбензолов.

При рассмотрении литературных данных, к сожалению, не представляется возможным сделать какие-либо определенные выводы относительно оптимальных условий изомеризации *m*-ксилола в пара-изомер в присутствии хлористого алюминия. Это, по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что в цитируемых работах *p*-ксилол не является целевым продуктом реакции. Данные, касающиеся превращений *m*-ксилола в контакте с хлоридами других металлов, в литературе отсутствуют.

В настоящей статье приводится экспериментальный материал, полученный при изучении превращений *m*-ксилола в присутствии хлористого и бромистого алюминия, а также хлоридов Sb, Sn, Ti, Zn и их эквимоле-

кулярных смесей с хлористым алюминием. Нами было установлено, что хлористый и бромистый алюминий в равной мере вызывают изомеризацию *m*-кислола в пара-изомер. Были также найдены наиболее подходящие условия для проведения этой реакции, а именно: температура 100°, количество хлористого алюминия 5 вес. %, длительность контактирования 4 *ч*. Содержание *p*-ксилола в углеводородной смеси, полученной в оптимальных условиях, было близко к равновесному составу [4]. Сравнение экспериментальных и вычисленных данных приводится в табл. 1.

Таблица 1

Состав углеводородной смеси, полученной при изомеризации *m*-ксилола в присутствии $AlCl_3$ (5%).

Продолжительность контактирования 4 *ч*

Углеводород	Состав катализата (в мол. %), полученного в опыте при 100°	Равновесные концентрации при 127° в мол. % [4]
p-Ксилол	20,3	23,8
m-Ксилол	52,5	55,8
o-Ксилол	9,3	18,6
Этилбензол	—	1,8
Толуол	7,0	—
Ароматические углеводороды состава C_9	5,0	—
Промежуточные фракции	4,3	—
Потери при разгонке	1,6	—

Что касается хлоридов Sb, Sn, Ti и Zn, то они в тех же условиях вызывают изомеризацию *m*-ксилола в пара-изомер лишь в незначительной степени (~ на 5%). Однако четыреххлористое олово и треххлористая сурьма, будучи взяты в эквимолекулярной смеси с хлористым алюминием, заметно подавляют агрессивное действие последнего, приводящее к образованию побочных продуктов реакции в частности толуола и триметилбензолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят чистый *m*-ксилол, полученный с Харьковского коксохимического завода; он имел следующие константы: т. кип. 137° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4973 и d_4^{20} 0,8642. При исследовании спектра комбинационного рассеяния исходного углеводорода другие изомеры его в нем обнаружены не были. В качестве катализаторов использовались химически чистые безводные хлориды алюминия, титана, олова и цинка, а также химически чистый безводный бромистый алюминий.

Все опыты контактирования *m*-ксилола с хлоридами указанных металлов и бромистым алюминием проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, погруженным в реакционную смесь, и холодильником. В каждый опыт мы брали 50 *г* *m*-ксилола. В опытах с хлористым и бромистым алюминием варьировались: температура реакции, длительность контактирования и количество катализатора. По завершении операции углеводородный слой отделялся от комплекса, промывался водой, 10%-ным раствором соды, опять водой до нейтральной реакции и высушивался прокаленным хлористым кальцием.

Полученные катализаты после предварительной обработки подвергались четкой ректификации на колонке в 35 теоретических тарелок. При этом отбирались следующие фракции: до 108°, 108—112° (толуольная), 112—135° (толуольно-ксилольная), 135—140° (*p*- и *m*-ксилольная), 140—145° (*o*-ксилольная), 145—154° (изопропилбензол с примесью *o*-ксилола), 154—160° (пропилбензол с примесью изопропилбензола), 160—165°

(мезитилен с примесью псевдокумола), 165—170° (псевдокумол с примесью мезитилена). Из катализатов, полученных в опытах № 6, 9, 10 и 11 (табл. 2), были выделены фракции, выкипающие в пределах 170—187° и 187—220°. Количество вещества в этих фракциях составляло соответственно 3,7 и 3,4%. Выход промежуточных фракций из катализата в сумме не превышал 5,5%. В полученных фракциях определялись коэффициент преломления и удельный вес. Углеводородный состав основных фракций устанавливался при помощи спектров комбинационного рассеяния*. Характеристика катализатов *m*-ксилола и содержание в них отдельных его изомеров приводятся в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Характеристика катализатов *m*-ксилола, полученных при контактировании с $AlCl_3$ и $AlBr_3$

№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, в вес. %	Температура опыта, в °C	Продолжительность опыта в часах	Выход жидкого катализата, в вес. %	Свойства катализата		Содержание в катализате отдельных углеводородов* в вес. %				
						n_D^{20}	d_4^{20}	толуол	*p*-ксилол	*o*-ксилол	*m*-ксилол	ароматические углеводороды C_9
1	$AlCl_3$	5	18	4	98,8	1,4972	0,8642	—	Следы	—	100	—
2	То же	5	100	2	98,6	1,4972	0,8644	—	8,2	10,3	74,5	—
3	» »	5	100	4	98,8	1,5001	0,8670	6,3	20,0	9,5	51,4	5,5
4	» »	5	100	4	99,7	1,5001	0,8668	2,0	12,1	2,7	74,0	2,8
5	» »	5 (свеж)	100	4	100,0	1,4989	0,8652	2,0	4,0	2,6	90,1	—
6	» »	5	120	4	89,0	1,4994	0,8676	13,7	18,4	8,0	37,6	15,0
7	» »	5	120	4	99,4	1,4988	0,8670	2,8	13,0	3,2	73,5	3,0
8	» »	5	120	4	99,8	1,4978	0,8652	3,0	5,0	—	90,0	—
9	» »	10	120	4	91,3	1,4982	0,8673	22,0	15,0	7,3	30,0	18,5
10	» »	5	137 (т. к.)	4	92,6	1,5002	0,8736	15,0	15,3	7,4	35,4	15,8
11	» »	5	137 (т. к.)	24	92,2	1,5012	0,8730	22,6	12,0	11,3	28,2	18,1
12	$AlBr_3$	5	18	4	99,4	1,4973	0,8646	—	Следы	—	100	—
13	То же	5	100	4	93,0	1,4985	0,8674	4,5	18,0	7,7	61,0	0,2
14	» »	10	100	4	90,6	1,4988	0,8676	7,2	20,0	9,1	41,7	8,7
15	» »	5	120	4	95,0	1,4990	0,8680	4,5	15,0	10,3	60,2	2,9

* В таблице не учтены ароматические углеводороды, содержавшиеся в головной (до 108°) и промежуточных фракциях.

Результаты опытов, приведенные в табл. 2, позволяют заключить, что наиболее благоприятными условиями реакции изомеризации *m*-ксилола в его пара-изомер являются: температура 100°, время контактирования 4 *ч* и количество катализатора 5% по отношению к исходному углеводороду. Повышение температуры при проведении изомеризации *m*-ксилола (опыты № 6 и 10, табл. 2) до 120 и 137,0° (температура кипения реакционной смеси) приводит к увеличению глубины превращений *m*-ксилола, однако содержание *p*-ксилола в катализатах, полученных в этих условиях, снижается с 20% (опыт № 3, табл. 2) до 18,4 и 15,3% соответственно. При этом выход толуола возрастает до 22%, а содержание в катализате ароматических углеводородов состава C_9, представляющих собой мезитилен и псевдокумол, составляет от 15 до 18,1%. При увеличении количества хлористого алюминия до 10% (опыт 9, табл. 2) выход *p*-ксилола снижается до 15%, содержание толуола и триметилбензолов в катализате возрастает соответственно до 22 и 18, 5%. Аналогичные результаты получаются при повышении температуры до 137° (температура кипения *m*-ксилола) и увеличении продолжительности опыта до 24 *ч* (опыты № 10 и 11, табл. 2). Фракции

* Определение спектров комбинационного рассеяния производилось Ю. П. Егоровым, которому авторы приносят большую благодарность.

с т. кип. 170—187° и 187—220°, выделенные из катализатов, полученных в опытах № 6—11 (табл. 2), были объединены и исследованы методом комбинационного рассеяния. Анализ показал, что в этих фракциях присутствуют 1,2,4-триметилбензол, 1,2- и 1,4-диэтилбензолы, 1,2,4,5-тетраметилбензол и следы нафталина.

Все опыты изомеризации с хлоридами Sn, Sb, Zn, Ti и их эквимолекулярными смесями с хлористым алюминием проводились в аналогичных условиях: общее количество катализатора составляло 10% (к исходному углеводороду), продолжительность контактирования 4 *ч* при 100°. Характеристика и состав катализатов приведены в табл. 3. Данные табл. 3 по-

Таблица 3

Превращение *m*-ксилола в присутствии $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_3$ и их эквимолекулярных смесей с $AlCl_3$

(100°, 4*ч*)

№ опыта	Катализатор	Выход жидкого катализата, в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание отдельных углеводородов в катализате, в вес. %				
					толуол	*o*-ксилол	*p*-ксилол	*m*-ксилол	триметилбензолы
1	$ZnCl_2$	99,5	1,4973	0,8642	—	—	5,0	95,0	—
2	$ZnCl_2 \cdot AlCl_3$	94,0	1,4992	0,8676	12,0	14,0	15,3	40,4	12,2
3	$TiCl_4$	100,0	1,4968	0,8638	—	—	5,0	95,0	—
4	$TiCl_4 \cdot AlCl_3$	94,0	1,4990	0,8680	5,0	17,2	17,0	48,3	5,8
5	$SnCl_4$	100,0	1,4975	0,8642	—	—	5,0	95,0	—
6	$SnCl_4 \cdot AlCl_3$	95,0	1,4975	0,8646	—	5,0	17,0	78,0	—
7	$SbCl_3$	98,4	1,4970	0,8646	—	—	5,0	95,0	—
8	$SbCl_3 \cdot AlCl_3$	95,2	1,4975	0,8652	2,4	5,7	16,0	70,3	—

казывают, что хорошими добавками к хлористому алюминию оказались $SnCl_4$ и $SbCl_3$: в катализатах, полученных в присутствии этих двойных хлоридов, совершенно отсутствуют триметилбензолы, а выход *p*-ксилола достигает 17—16 вес. %. В катализатах, полученных в присутствии $AlCl_3 \cdot ZnCl_2$ и $AlCl_3 \cdot TiCl_4$, заметно повышается содержание *o*-ксилола (до 17%); кроме того, имеет место образование триметилбензолов (соответственно в количествах 12,2 и 5,8%).

Таким образом, детальное исследование катализатов, полученных в превращениях *m*-ксилола, показывает, что в принятых нами условиях происходит частичная изомеризация его в пара- и орто-изомеры:

$$o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \leftarrow m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$$

Наряду с изомеризацией *m*-ксилола протекают также реакции его деметилирования в толуол и метилирования с образованием триметилбензолов:

$$2\, m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3.$$

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения *m*-ксилола в присутствии галоидных солей алюминия, а также хлоридов Sn, Ti, Sb, Zn и их эквимолекулярных смесей с хлористым алюминием.

2. Показано, что в контакте с $AlCl_3$ и $AlBr_3$ *m*-ксилол претерпевает изомеризацию с образованием от 18 до 20 вес. % *p*-ксилола. Этот выход составляет от 75,6 до 85,2% от равновесного.

3. Найдено, что добавление $SbCl_3$ и $SnCl_4$ к хлористому алюминию приводит к подавлению агрессивного действия последнего и к почти полному устранению побочных реакций деметилирования и метилирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Артемьев и В. С. Хайлов, Хим. наука и пром. 1, № 1, 22 (1956); H. W. Haines, J. M. Powers, R. B. Bennett, Ind. Eng. Chem. 47, № 6, 1096 (1955).
2. М. И. Розенгарт, Усп. хим. 17, № 2, 204 (1948).
3. C. J. Egan, R. V. Luthy, Ind. Eng. Chem. 47, № 2, 250 (1955).
4. W. J. Taylor, D. D. Wagman, M. G. Williams, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Bur. Stand. 37, 95 (1946).
5. R. Anschütz, H. Immendorff, Ber. 17, 2816 (1884); Ber 18, 657 (1885); J. Chem. Soc. 1885, 48, 769; R. Anschütz, Ann. 235, 150, 299 (1886).
6. O. Jacobsen, Ber. 18, 338 (1885).
7. R. Heise, A. Töhl, Ann. 270, 155 (1892); J. Chem. Soc. 1892, 62, 1309; Ber. 24, 768 (1891).
8. F. Fischer, Ber. 49, 1475 (1916).
9. R. J. Moore, G. Egloff, Chem. Met. Eng. 17, 61 (1917); C. A. 11, 2665 (1917).
10. Н. Н. Орлов и Л. С. Солодарь, ЖПХ 8, 117 (1935).
11. J. F. Norris, G. T. Vaala, J. Am. Chem. Soc. 61, 2131 (1939).
12. Н. И. Шуйкин и М. С. Прохорова, ЖОХ 16, 167 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

В. Ф. КУЧЕРОВ, И. В. БЕРЕЗИН и И. Н. НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 19. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТОНОВ

В настоящее время на большом числе примеров строго установлено, что этерифицированная карбоксильная группа в алифатических кислотах имеет характерную полосу поглощения C = O-связи при 1738—1740 *см*$^{-1}$ [1]. Эта же карбонильная полоса поглощения характерна и для моноциклических δ-лактонов [2]; в отличие от них пятичленное γ-лактонное кольцо обладает карбонильной частотой, расположенной ~1770 *см*$^{-1}$. Такое различие в инфракрасных спектрах γ- и δ-лактонов, отвечающее разнице ~30 *см*$^{-1}$, привлекалось в ряде случаев для доказательства строения некоторых терпеноидных лактонов [3] и было недавно использовано при изучении лактонизации изомерных кислот ряда бицикло-(1,2,3) гептена [4]

Как было показано в одном из предыдущих сообщений [5], метод инфракрасной спектроскопии может быть с успехом использован для подтверждения строения лактонов, образующихся при лактонизации изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот. С целью систематического изучения зависимости инфракрасных спектров от структуры и пространственного строения различных полициклических лактонов нами были сняты спектры карбонильных частот, полученных ранее различных лактонов и лактокислот ряда декалина и бицикло-(1,2,2)-гептана.

В качестве первых объектов исследования были избраны изомерные лактоэфиры (I), (II) и (III), а также лактон (IV), причем для трех из этих соединений (I) (II) и (IV) строение и конфигурация γ-лактонных циклов были строго доказаны ранее рядом стереоспецифичных химических превращений [5]. Однако изомерный лактоэфир (III), в соответствии с конфигурацией исходной анти-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [6], не мог обладать аналогичным строением и должен был иметь δ-лактонный цикл. Это и удалось подтвердить инфракрасными спектрами, приведенными в табл. 1.

Лактоэфиры (I) и (II), в соответствии с их строением, обладают двумя карбонильными полосами поглощения, одна из которых (~1740 *см*$^{-1}$) отвечает карбометоксильной группе, а другая (~1780 *см*$^{-1}$) — γ-лактонному кольцу. Такая же карбонильная полоса (1779 *см*$^{-1}$), примерно на 10 *см*$^{-1}$ сдвинутая в коротковолновую часть спектра по сравнению с простейшими γ-лактонами, имеется и у γ-лактона (IV). Подобное понижение γ-лактонной карбонильной частоты является внутренним свойством полициклических γ-лактонов и объясняется, по-видимому, влиянием циклической декалиновой системы. Это подтверждается тем, что полосы поглощения карбометоксильных групп этих же лактоэфиров, так же как и различных эфиров изомерных Δ^4-окталинкарбоновых кислот, полностью соответствуют литературным данным.

В отличие от соединений (I), (II) и (IV) инфракрасный спектр лактоэфира (III), наряду с нормальной полосой карбометоксильной группы, имеет полосу поглощения лактонной группы при 1765 *см*$^{-1}$, сдвинутую по сравнению с γ-лактоэфирами на 15 *см*$^{-1}$ в сторону длинноволновой части спектра.

Таблица 1

Формула вещества	Лактонный карбонил ν $см^{-1}$	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$	Формула вещества	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$
(I)	1782	1741		1735
(II)	1780	1738		1739
(III)	1765	1741		1740
(IV)	1779	—		1740

Такой сдвиг, аналогичный простейшим лактонам, но несколько меньший, чем для этих последних, показывает, что лактоэфир (III) имеет строение δ-лактона, построенного, однако, со значительным напряжением. Этот вывод отвечает и молекулярным моделям, из которых видно, что лактонизация исходной анти-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (V) может происходить только по осевому карбоксилу при C_2 в результате сильной деформации «кресловидной» формы кольца В

(V) → (III)

Инфракрасные спектры были сняты и для изомерных лактоэфиров метилдекалинового ряда (VI), (VII) и (VIII), полученных ранее при лактонизации изомерных аддуктов 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом и мезаконовым эфиром [7] (табл. 2).

Оказалось, что все эти лактоэфиры имеют карбонильные частоты поглощения ~1740 и 1780 $см^{-1}$, отвечающие наличию свободной карбометоксильной группы и γ-лактонного кольца. Эти факты показывают, что описанные ранее лактокислоты имеют в действительности строение γ-лактонов и их образование происходит в результате лактонизации соответствующих кислот по карбоксильной группе при C_1. Такое строение лактонов было доказано и химическим путем, так как оказалось, что γ-лактоэфир (VII) благодаря наличию в нем осевой карбометоксильной группы при C_2 способен изомеризоваться метилатом натрия в более устойчивый γ-лактоэфир (VI) с экваториальным расположением карбометоксильной группы.

Таблица 2

Формула вещества	Лактонный карбонил ν $см^{-1}$	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$
$COOCH_3$ (э), CH_3, O, CO (V	1781	1734
$COOCH_3$ (о), CH_3, O, CO (VII)	1779	1736
CH_3, $COOCH_3$, O, CO (VIII)	1779	1741

Тот факт, что лактоэфиры (VI), (VII) и (VIII) имеют структуру γ-лактонов, дает основание считать, что диеновая конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом идет по общей схеме диенового синтеза с образованием син-цис-аддукта, а не против этой схемы, как было принято ранее [8]

CO, O, CO, CH_3 → CO, O, CO, CH_3

В соответствии с общими пространственными закономерностями, доказанными нами для Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот [9], все пять описанных ранее изомерных метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот [(IX) — (XIII)] должны иметь конфигурации, отвечающие нижеследующим пространственным моделям:

(IX) COOH, COOH, CH_3, H, H — Т.пл.158°

(X) COOH, COOH, H, H, CH_3 — Т. пл. 181°

(XI) H, COOH, HOOC, CH_3, H — Т.пл.222°

(XII) H, COOH, COOH, H, CH_3 — Т пл.213°

(XIII) CH_3, COOH, H, COOH, H — Т.пл. 186°

Такое пространственное строение изомерных кислот наиболее полно отвечает всем изученным для них закономерностям лактонизации и пространственной направленнности гидрирования. Только при такой конфигурации изомеры (IX), (X) и (XI) могут быть способны к лактонизации с образованием γ-лактонов, а лактоэфир (VII), получающийся из кислоты (XI)-будет эпимером γ-лактоэфиру (VI) по карбоксильной группе при C_2. Только при такой конфигурации кислоты (XII) и (XIII) будут не способны к лактонизации, а их гидрирование будет происходить не избирательно, что и имеет место в действительности. Благодаря экранирующему влиянию карбоксильных групп изомерные кислоты (IX), (X) и (XI) гидрируются пространственно избирательно, причем образующиеся предельные кислоты (XIV), (XV) и (XVI) должны относиться к ряду цис-декалина и иметь следующие конфигурации:

(XIV) Т. пл. 178° (XV) Т. пл. 190° (XVI) Т. пл. 229°

Нетрудно видеть, что если бы конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом происходила против правила «накопления ненасыщенности», как это ошибочно принято ранее [9], то все закономер-

Таблица 3

Формула вещества	Лактонный карбонил ν $см^{-1}$	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$	Формула вещества	Лактонный карбонил ν $см^{-1}$	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$
(XVII)	1777	1737	(XXI)	1795	1738
(XVIII)	1781	1736	(XXII)	1786	1744
(XIX)	1782	1732	(XXIII)	1788	1739
(XX)	1789	1746	(XXIV)	1789	1732

ности лактонизации и гидрирования были бы противоположными, что противоречит изложенным выше экспериментальным фактам.

Карбонильные частоты различных γ-лактоэфиров ряда бицикло-(1,2,2) гептана, строение которых было доказано ранее [10], несколько отличны от описанных выше γ-лактоэфиров декалинового ряда. Как видно из приведенных данных, в случае γ-лактоэфиров (XVII—XIX) карбонильные частоты γ-лактонных и карбометоксильных групп идентичны описанным выше и, следовательно, существенно не зависят от наличия закрепленной «ваннообразной» формы циклогексанового кольца. Однако введение ацетоксильной группы в лактоэфирах (XX—XXIV) приводит к заметному сдвигу полосы поглощения лактонной группы в коротковолновую часть спектра. Характерным является то, что такой сдвиг имеет место несмотря на транс-расположение лактонной и ацетоксильной групп. Аналогичный сдвиг частот имеется и для полосы карбометоксильной группы в случае

Таблица 4

Формула вещества	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$	Формула вещества	Эфирный карбонил ν $см^{-1}$
CH_3, $COOCH_3$	1741	CH_3, CH_3, $COOCH_3$	1737
$COOCH_3$, CH_3	1744	CH_3, $COOCH_3$, CH_3	1739
$COOCH_3$, $(CH_3)_3C$	1743	CH_3, $COOCH_3$, $(CH_3)_3C$	1739
CH_3, $COOCH_3$, O—CO	1737	$COOCH_3$, CH_3, O—CO	1732
CH_3COO, CH_3, $COOCH_3$, O—CO	1739	CH_3COO, $COOCH_3$, CH_3, O—CO	1732
$COOCH_3$	1735	$COOCH_3$, CH_3	1742
$COOCH_3$, CH_3, O—CO	1734	CH_3, $COOCH_3$, O—CO	1741

ее цис-расположения по отношению к лактонному циклу [соединения (XX) и (XXII)] (табл. 3).

В процессе изучения инфракрасных спектров были отмечены некоторые закономерности карбонильных частот вторичных и третичных карбометоксильных групп в зависимости от характера циклических систем. Оказалось, что в моноциклических соединениях и γ-лактонах ряда бицикло-(1,2,2)гептана, карбонильная частота вторичной карбометоксильной группы на 5—7 $см^{-1}$ сдвинута в коротковолновую часть спектра по сравнению с карбоксильной частотой третичной карбометоксильной группы (табл. 4).

Несколько иная зависимость имеется в случае эфиров декалинового ряда. В этих соединениях в сторону коротковолновой части спектра сдвинута карбонильная полоса поглощения третичной карбометоксильной группы. Однако эти наблюдения не являются достаточно полными и нуждаются в дополнительном подтверждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры снимались на приборе ИКС-11 с призмой из каменной соли, переоборудованном для автоматической записи и снабженном приспособлением для автоматического раскрытия щели. Тщательной продувкой монохроматора и осветителя сухим воздухом сводилось до минимума проявление в спектрах полос воды. Толщина кюветы была равна 0,24 *мм*. В качестве растворителя применялся четыреххлористый углерод; концентрация раствора составляла $\sim$0,06 *M*. Точность определения положения полос карбонила составляла ± 2 $см^{-1}$.

ВЫВОДЫ

1. Изучены в области 1700—1800 $см^{-1}$ инфракрасные спектры различных циклических лактонов и лактокислот ряда декалина и бицикло-(1,2,2)гептана, чем было подтверждено их строение. Отмечены некоторые структурные и пространственные закономерности карбонильных частот этих классов соединений.

2. На основании анализа инфракрасных спектров лактонов-1- и 2-метилдекалин-1,2-дикарбоновых кислот установлена конфигурация последних и исправлены выводы о стереохимии диеновой конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Thompson, P. Torkington, J. Chem. Soc. 1945, 640; D. Barton, P. de Mayo, E. Warnheff, O. Jeger, G. Perold, J. Chem. Soc. 1954, 3689
2. R. Rasmussen, R. Brattain, J. Am. Chem. Soc. 71, 1073 (1949); E. van Tamelen, M. Shamma. J. Am. Chem. Soc. 76, 2315 (1954).
3. L. Subluskey, T. Sanderson, J. Am. Chem. Soc. 76, 3512 (1954); C. Djerassi, P. Sengupta, J. Herran, F. Walls, J. Am. Chem. Soc. 76, 2966 (1954).
4. J. Berson, J. Am. Chem. Soc. 76, 4975 (1954); A. Winston, P. Wilder, J. Am. Chem. Soc. 76, 3045 (1954).
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 951.
6. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 715.
7. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 289.
8. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 78, 89.
9. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 817.
10. И. Н. Назаров. В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 91; В. Г. Бухаров, Диссертация ИОХ АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

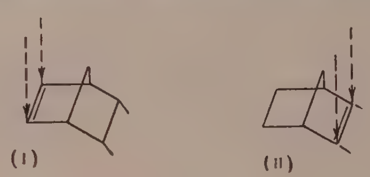
1958, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. Г. БУХАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 20. СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗОМЕРНЫХ 1,4-ЭНДОМЕТИЛЕН-Δ^5-ЦИКЛОГЕКСЕН-2,3-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Как было неоднократно показано ранее, реакции присоединения по двойной связи в системах бицикло-(1,2,2)-гептена являются строго стереоспецифичными и осуществляются только со стороны эндометиленового мостика (экзоприсоединение). В системах типа (I) в таком направлении идут присоединение циклопентадиена [1], фенилазида [2], брома [3] и некоторые другие реакции [4], что приводит к соответствующим продуктам с экзоположением присоединяющихся групп. Так же с экзостороны идут реакции присоединения и в системах типа (II) [5], причем в этом случае даже каталитическое гидрирование [6] почти количественно дает продукты эндостроения. Такая стереоспецифичность реакций присоединения является результатом наличия в молекуле бициклогептена закрепленной



«ваннообразной» формы циклогексенового кольца, которая обладает более сильным экранирующим влиянием по сравнению с эндометиленовым мостиком, что и приводит к реакциям экзоприсоединения.

Нам казалось интересным изучить стереохимию окисления изомерных 1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных перуксусной кислотой, так как в этом случае имеется возможность доказать конфигурацию окисного цикла при помощи стереоспецифичных реакций лактонизации и гидрирования. Проведенными исследованиями удалось решить некоторые вопросы стереохимии подобных соединений и полученные результаты являются предметом настоящего сообщения.

При окислении эндоангидрида (III) избытком перуксусной кислоты в хлороформе образуется только одна кристаллическая экзоокись (IV), количественно лактонизирующаяся при омылении водой в окси-γ-лактокислоту (V). Эта последняя с хорошим выходом получается также при прямом окислении эндокислоты (VI) и с диазометаном дает соответствующий окси-γ-лактоэфир (VII). Такая легкая лактонизация экзоокиси (IV) является, по-видимому, результатом внутримолекулярного эндоприсоединения карбоксильной группы, так как даже при кипячении окиси (IV) с абсолютным метанолом количественно образуется окси-γ-лактоэфир (VII). Строение продуктов лактонизации было доказано тем, что ИК-спектр окси-γ-лактоэфира (VII) имеет карбонильную полосу поглощения при 5,6 μ,

характерную для γ-лактонного цикла [7]. Экзоположение гидроксильной группы в оксилактокислоте (V) следует из того, что она оказалась неспособной образовывать дилактон и при кипячении с хлористым ацетилом дает только соответствующий ацетат.

Окисление транс-кислоты (VIII) также идет с образованием только окси-γ-лактокислоты (IX), которая с диазометаном дает отвечающий ей окси-γ-лактоэфир (X). Как и следовало ожидать, окси-γ-лактокислота (IX) является эпимером окси-γ-лактокислоты (V) по свободной карбоксильной группе, что удалось подтвердить изомеризацией окси -γ-лактоэфира (VII) метилатом натрия в окси-γ-лактокислоту (IX). Последний факт показывает, что в таких оксилактокислотах более устойчивым является экзоположение карбоксильной и гидроксильной групп.

В противоположность свободным кислотам окисление эндо- и транс-диэфиров (XI) и (XII) не сопровождается лактонизацией, и при этом количественно получаются соответствующие окиси (XIII) и (XIV), которые лактонизируются только после щелочного омыления. Так же не приводит к

лактонизации и окисление соединений экзоряда. Экзоангидрид (XV), экзокислота (XVI) и экзодиэфир (XVII) с хорошим выходом дают при действии перуксусной кислоты соответствующие устойчивые окиси (XVIII), (XIX) и (XX), не способные размыкать окисное кольцо при кипячении с водой вследствие экзоположения карбоксильных групп. Этот факт показывает, что окисное кольцо является достаточно устойчивым и способно легко размыкаться только в тех случаях, когда имеется возможность для внутримолекулярной лактонизации благодаря эндоположению хотя бы одной карбоксильной группы

Для доказательства конфигурации окисного кольца во всех полученных нами окисях была использована реакция гидрирования, которая, как известно, идет с сохранением конфигурации у того углеродного атома, где остается кислород окисного цикла. Оказалось, что при гидрировании окисей эндо- и экзодиэфиров (XIII) и (XX) с Ni-катализатором (140°, 120 *атм*) с хорошим выходом образуются индивидуальные оксидиэфиры (XXI) и (XXII), наличие в которых вторичных гидроксильных групп было доказано окислением в кетодиэфиры (XXIII) и (XXIV).

(XIII) —H_2→ (XXI) —CrO_3→ (XXIII)

(XX) —H_2→ (XXII) —CrO_3→ (XXIV)

Оксиэндодиэфир (XXI) в кислых условиях омыления, а оксиэкзодиэфир (XXII) после омыления щелочью, несмотря на заведомое образование при этом свободных эндокарбоксильных групп, оказались не способными к лактонизации. Нетрудно видеть, что это может быть только в том единственном случае, если гидроксильная группа в оксидиэфирах (XXI) и (XXII) имеет экзоконфигурацию. Эти данные показывают, что окисное кольцо во всех полученных нами окисях имеет экзоположение и реакция окисления изомерных 1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот перуксусной кислотой является реакцией экзоприсоединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление ангидрида эндо-цис-1, 4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновой кислоты (III)

К раствору 5 *г* эндоангидрида (III) [8] в 70 *мл* сухого хлороформа прибавляли 5 *мл* 70%-ной перуксусной кислоты (двукратный избыток) и нагревали 4 *ч* при 45—50°. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток обрабатывали бензолом и кристаллический продукт отфильтровывали. После кристаллизации из диоксана получено 1,4 *г* окиси (IV) с т. пл. 247—248°

Найдено %: C 60,04; 60,08; H 4,36; 4,51
$C_9H_8O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 4,48

Окси-γ-лактокислота (V)

а) 2 *г* эндокислоты (VI) растворяли в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты и прибавляли 2,4 *мл* 70%-ной перуксусной кислоты. Через пять дней стояния при комнатной температуре кристаллический продукт реакции от-

фильтровывали, промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетона. Получено 1,4 *г* окси-γ-лактокислоты (V) с постоянной т. пл. 202—203°, выход 65%; найдено *M* 200,6 (титрованием); вычислено *M* 198,2

Найдено %: C 54,44; 54,67; H 5,10; 5,07
$C_9H_{10}O_5$. Вычислено %: C 54,54; H 5,08

б) 0,5 *г* описанной выше окиси (IV) кипятили с 2 *мл* воды до полного растворения. Выделившийся при охлаждении кристаллический продукт отфильтрован и при этом получено 0,4 *г* окси-γ-лактокислоты (V) с т. пл. 202—203°, не дающей депрессии температуры плавления с предыдущим образцом.

Окси-γ-лактоэфир (VII)

а) Раствор 0,5 *г* окси-γ-лактокислоты (V) в 20 *мл* бензола обрабатывали эфирным раствором диазометана. Растворители отгоняли в вакууме, и кристаллический остаток перекристаллизовывали из бензола. Получено 0,4 *г* окси-γ-лактоэфира (VII) с т. пл. 91—92°

Найдено %: C 56,52; 56,62; H 5,70; 5,66
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

При кристаллизации из воды окси-γ-лактоэфир (VII) дает кристаллогидрат с т. пл. 62—64°. Путем кипячения окси-γ-лактоэфира (VII) с хлористым ацетилом с хорошим выходом получается соответствующий ацетат, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (2 : 3) плавится при 76—77°

Найдено %: C 56,58; 56,72; H 5,52; 5,55
$C_{12}H_{14}O_6$. Вычислено %: C 56,68; H 5,55

б) 0,5 *г* окиси эндоангидрида (IV) кипятили в растворе 60 *мл* абсолютного метанола в течение часа, метанол отгоняли в вакууме и остаток обрабатывали эфиром. После кристаллизации из бензола получено 0,4 *г* окси-γ-лактоэфира (VII) с т. пл. 91—92°, идентичного полученному выше.

Окси-γ-лактокислота (IX)

а) К раствору 2 *г* транс-1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновой кислоты (VIII) [9] в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли 2,4 *мл* 70%-ной перуксусной кислоты и оставляли на два дня при комнатной температуре. Кристаллический продукт окисления отфильтровывали, и после кристаллизации из смеси ацетона с диоксаном получено 1,3 *г* окси-γ-лактокислоты (IX) с постоянной т. пл. 204—205. Лактокислота (IX) дает депрессию с описанной выше изомерной окси-γ-лактокислотой (V); найдено *M* 202,0 (титрованием); вычислено *M* 198,2

Найдено %: C 54,9; 54,70; H 5,18; 5,05
$C_9H_{10}O_5$. Вычислено %: C 54,54; H 5,08

Путем обработки окси-γ-лактокислоты (IX) эфирным раствором диазометана количественно получен окси-γ-лактоэфир (X), который после кристаллизации из бензола плавится при 143—144°

Найдено %: C 56,51; 56,56; H 5,53; 5,67
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,60; H 5,70

При кипячении окси-γ-лактоэфира (X) с хлористым ацетилом получен соответствующий ацетат с т. пл. 96—97°, что соответствует литературным данным [9].

б) К раствору 3,5 *г* натрия в 90 *мл* абсолютного метанола прибавляли 1,5 *г* окси-γ-лактоэфира (VII), и смесь кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в воде, кипятили 2 *ч*, фильтро-

вали, подкисляли соляной кислотой и раствор упаривали в вакууме досуха. После экстракции диоксаном и кристаллизации из смеси диоксана с ацетоном получено 0,8 *г* окси-γ-лактокислоты (IX) с т. пл. 204—205°, идентичной с полученной выше.

Окисление эндодиэфира (XI)

К раствору 8 *г* эндодиэфира (XI) [10] в 40 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 6,2 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при 0°. Хлороформенный раствор промывали водой раствором бикарбоната натрия, сушили сульфатом натрия и растворитель отгоняли в вакууме. Получено 7,5 *г* окиси (XIII) с т. пл. 44—47°, которая после кристаллизации из эфира плавится при 46—47°

Найдено %: C 58,46; 58,39; H 6,41; 6,42
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

При омылении окиси (XIII) 10%-ным раствором едкого натра с хорошим выходом получается описанная выше окси-γ-лактокислота (V) с т. пл. 202—203°.

Окисление транс-диэфира (XII)

К раствору 11 *г* транс-диэфира (XII) [10] в 50 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 9 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь при 0°. После промывки водой и раствором бикарбоната хлороформенный раствор сушили над сульфатом натрия, растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 11 *г* окиси (XIV) с т. кип. 131—132° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1, 2536; найдено *MR* 51,36; вычислено *MR* 51,35

Найдено %: C 58,21; 58,04; H 6,29; 6,25
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

При омылении окиси (XIV) 10%-ным раствором едкого натра легко получается описанная выше окси-γ-лактокислота (IX) с т. пл. 204—205°, охарактеризованная в виде ее метилового эфира с т. пл. 143—144°.

Окисление экзоангидрида (XV)

К раствору 4 *г* экзоангидрида (XV) [9] в 30 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 4,8 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставили на ночь. Растворитель частично упаривали, кристаллический продукт окисления отфильтровывали и промывали небольшим количеством холодного хлороформа. После кристаллизации из диоксана получено 2 *г* окиси (XVIII) с постоянной т. пл. 207—208°.

Найдено %: C 60,0; 59,60; H 4,48; 4,51
$C_9H_8O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 4,48

Окисление экзокислоты (XVI)

К раствору 1,6 *г* экзокислоты (XVI) [11] в 8 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли 1,5 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на два дня при комнатной температуре. Уксусную кислоту частично отгоняли в вакууме, кристаллический продукт отфильтровывали и промывали эфиром. Получено 1,45 *г* окиси (XIX) с т. разл. 159—160°, которая не изменяется после кристаллизации из воды. Найдено *M* 199,0 (титрованием); вычислено *M* 198,2

Найдено %: C 54,97; 54,85; H 5,26; 5,48
$C_9H_{10}O_5$. Вычислено %: C 54,54; H 5,08

Гидролиз окиси (XVIII)

0,8 *г* окиси экзоангидрида (XVIII) кипятили с 1,5 *мл* воды до полного растворения и после охлаждения получали 0,6 *г* окиси экзокислоты (XIX) с т. пл. 159—160°, идентичной описанной выше. При нагревании этой окиси при 170° в течение 1 *ч* она количественно превращается в окись экзоангидрида (XVIII) с т. пл. 207—208°.

Окисление экзодиэфира (XVII)

К раствору 9,5 *г* экзодиэфира (XVII) [10] в 40 *мл* сухого хлороформа прибавляли при охлаждении 7,8 *мл* 90%-ной перуксусной кислоты и оставляли на ночь. Раствор промывали водой, бикарбонатом, сушили сульфатом натрия и хлороформ отгоняли. Получено 9 *г* окиси (XX) с т. пл. 85—87°, которая после кристаллизации из эфира плавится при 87—88°, что соответствует литературным данным [9]. Эта же окись количественно получается при обработке окиси экзокислоты (XIX) эфирным раствором диазометана.

Гидрирование окиси эндодиэфира (XIII)

К раствору 4,3 *г* окиси эндодиэфира (XIII) в 50 *мл* сухого циклогексана прибавляли 1 *г* Ni-катализатора и нагревали во вращающемся автоклаве в течение 2,5 *ч* при температуре 140° и 120 *атм* давления водорода. Катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,5 *г* оксиэндодиэфира (XXI) с т. кип. 165—167° (4 *мм*), который постепенно закристаллизовался и после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (3 : 1) плавился при 66—68°.

Найдено %: C 58,10; 58,13; H 7,10; 7,15
$C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 57,88; H 7,07

При обработке оксиэндодиэфира (XXI) хлористым ацетилом с хорошим выходом получается соответствующий ацетат в виде густой жидкости с т. кип. 149—150° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4770

Найдено %: C 57,74; 57,67; H 6,77; 6,86
$C_{13}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 57,77; H 6,71

При омылении оксиэндодиэфира (XXI) 10%-ной соляной кислотой не удается выделить кристаллического продукта, отвечающего нормальной реакции локтонизации.

Диметиловый эфир эндо-цис-1,4-эндометилен-5-кетоциклогексан-2,3-дикарбоновой кислоты (XXIII)

К раствору 1,5 *г* оксиэндодиэфира (XXI) в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли при перемешивании и температуре 40—45° раствор 0,7 *г* хромового ангидрида в уксусной кислоте и продолжали перемешивание при этой температуре еще в течение 5 *ч*. Избыток хромового ангидрида удаляли прибавлением метанола, раствор упаривали в вакууме досуха и остаток экстрагировали кипящим бензолом. После промывания бензольного раствора водой и отгонки бензола получено 1 *г* кетодиэфира (XXIII) в виде густого масла, не кристаллизующегося при обработке различными растворителями; полученный из него обычным путем семикарбазон плавится после кристаллизации из метанола при 214—215°

Найдено %: C 50,65; 50,81; H 6,08; 6,16; N 15,30; 15,11
$C_{12}H_{17}O_5N_3$. Вычислено %: C 50,87; H 6,05; N 14,83

Гидрирование окиси экзодиэфира (XX)

8,7 *г* окси экзодиэфира (XX) в растворе 50 *мл* циклогексана гидрировали в присутствии 2 *г* Ni-катализатора при 120 *атм* давления водорода

(140°, 2,5 *ч*). После перегонки продукта гидрирования в вакууме получено 7 *г* оксиэкзодиэфира (XXII) в виде густой жидкости с т. кип. 158—159° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4910

Найдено %: C 57,72; 57,74; H 7,15; 7,15
$C_{11}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 57,88; H 7,07

После кипячения оксиэкзодиэфира (XXII) с хлористым ацетилом и перегонки получен с хорошим выходом отвечающий ему ацетат с т. кип. 152—153° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4755

Найдено %: C 57,77; 57,58; H 6,73; 6,70
$C_{13}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 57,87; H 6,71

Щелочное омыление оксиэкзодиэфира (XXII) не приводит к получению кристаллических продуктов лактонного характера.

Диметиловый эфир экзо-цис-1,4-эндометилен-5-кетоциклогексан-2,3-дикарбоновой кислоты (XXIV)

Раствор 1,6 *г* оксиэкзодиэфира (XXII) в уксусной кислоте окисляли избытком хромового ангидрида при 40—45°, упаривали в вакууме досуха и остаток экстрагировали бензолом. После промывания бензольного раствора водой и отгонки растворителя получено 1,1 *г* кетодиэфира (XXIV) с т. пл. 82—84° (из эфира)

Найдено %: C 58,17; 58,12; H 6,23; 6,10
$C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено %: C 58,40; H 6,23

Полученный обычным путем семикарбазон плавится при 146—147° (из метанола)

Найдено %: N 15,13; 15,19
$C_{12}H_{17}O_5N_3$. Вычислено %: N 14,83

ВЫВОДЫ

1. Исследована стереохимия окисления изомерных 1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных перуксусной кислотой и изучены превращения образующихся окисей.

2. Показано, что окисление эндо- и транс-дикарбоновых кислот (VI) и (VIII) благодаря наличию свободных эндокарбоксильных групп идет с образованием только окси-γ-лактокислот (V) и (IX), строение которых доказано их взаимными превращениями.

3. Гидрированием окисей (XIII) и (XX) под давлением получены с высоким выходом отвечающие им оксиэфиры (XXI) и (XXII), при окислении которых хромовым ангидридом образуются соответствующие кетоэфиры (XXIII) и (XXIV).

4. Путем гидрирования и рядом других превращений доказано, что окисление изомерных 1,4-эндометилен-Δ^5-циклогексен-2,3-дикарбоновых кислот и их производных происходит с экзостороны и приводит к окисям, обладающим экзоположением окисного цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder, G. Stein, Ang. Chem. 47, 837 (1934).
2. K. Alder, G. Stein, Ann. 515, 185 (1935).
3. H. Kwart, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 76, 4078 (1954); J. Berson. R. Swidler, J. Am. Chem. Soc. 75, 4366 (1953).

4. H. Walborsky D. Loncrini, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5396 (1954); H. Kwart, W. Vosburgh, J. Am. Chem. Soc. 76, 5400 (1954); S. Crostol, G. Brindell, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5699 (1954).
5. K. Alder, G. Stein, Z. ang. Chem. **50**, 510 (1937); G. Stork, E. van Tamelen, L. Fridman, A. Burgstachler, J. Am. Chem. Soc. **75**, 384 (1953).
6. K. Alder, G. Stein, Ann. **525**, 183, 207 (1937); K. Alder, W. Roth, Ber. **87**, 161 (1954); **88**, 407 (1955).
7. В. Ф. Кучеров, И. В. Березин и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН **1958**, 186.
8. O. Diels, K. Alder, Ann. **460**, 98 (1928).
9. K. Alder, G. Stein, Ann. **504**, 216 (1933).
10. H. Bode, Ber. **70**, 1170 (1937).
11. D. Craig, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4889 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 2-БРОМДИГИДРОРЕЗОРЦИНОМ

Как известно [1], при бромировании дигидрорезорцина в растворе хлороформа образуется дибромпроизводное (III), которое при непродолжительном кипячении с водой отщепляет молекулу бромистого водорода, превращаясь в 2-бромдигидрорезорцин (IV). Мы нашли, что бромирование дигидрорезорцина можно проводить и в водном растворе, что дает возможность получать 2-бромдигидрорезорцин с выходом 60% без выделения промежуточного дибромида (III).

Галоидный атом 2-бромдигидрорезорцина, в отличие от других α-бромкетонов, мало подвижен в нуклеофильных реакциях; например, он выдерживает многочасовое воздействие щелочи или алкоголята при комнатной температуре. Благодаря наличию β-дикетонной группировки 2-бромдигидрорезорцин обладает ясно выраженными кислотными свойствами и вытесняет углекислоту из ее солей [1]. В связи с этими специфическими особенностями 2-бромдигидрорезорцина представлялось интересным изучить взаимодействие его с магнийорганическими соединениями. В литературе имеются данные [2, 3] о том, что сам дигидрорезорцин вступает в реакцию Гриньяра с образованием смеси непредельного кетона (I) и диена (II) по следующей схеме:

O, O → (RMgX) → OH, R, O → ($-H_2O$) → R, O (I) → (RMgX) → R, OH, R → R, R (II)

Оказалось, что в отличие от дигидрорезорцина 2-бромдигидрорезорцин реагирует с магнийорганическими соединениями строго селективно. При действии магнийийодметила или магнийбромэтила сначала образуются магниевые эноляты (VI) и (VII), которые затем с избытком реактива Гриньяра дают димагниевые производные (VIII) и (IX). Последние при подкислении разбавленной соляной кислотой превращаются в непредельные бромкетоны (X) и (XI). Таким образом, одна из кетогрупп 2-бромдигидрорезорцина оказывается защищенной в виде магниевого энолята и поэтому не вступает в реакцию Гриньяра. Неперегнанные бромкетоны (X) и (XI), выходы которых составляют соответственно 47 и 70%, количественно образуют характерные яркокрасные 2,4-динитрофенилгидразоны.

При перегонке в вакууме (20—30 *мм*) бромкетоны (X) и (XI) теряют бромистый водород и превращаются с выходами 45 и 55% в мета-замещенные фенолы (XII) и (XIII), охарактеризованные соответствующими трибромпроизводными (XIV) и (XV). Частичное отщепление бромистого водорода наблюдается даже при перегонке бромкетонов в вакууме 2 *мм* при температуре бани 130—140°, и в аналитически чистом виде нам удалось получить лишь 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенон-6 (XI). Это интересное

Br_2 → (III) —HBr→ (IV) → (V) —RMgX→ X=I (VI), X=Br (VII) —RMgX→ R=CH_3 (VIII), R=C_2H_5 (IX)

↓ HCl, H_2O → [ ] —H_2O→ R=CH_3 (X), R=C_2H_5 (XI) —HBr→ R=CH_3 (XII), R=C_2H_5 (XIII)

(XVIII) —NaOH→ R=CH_3 (XVI), R=C_2H_5 (XVII); R=CH_3 (XIV), R=C_2H_5 (XV)

превращение, по-видимому, происходит в результате перемещения двойной связи в β, γ-положение с последующей аллильной миграцией галоидного атома

—HBr→

Важно отметить, что галоидные атомы бромкетонов (X), (XI) и энольной формы 2-бромдигидрорезорцина (V), несмотря на значительное структурное сходство, обладают резко различными химическими свойствами. Галоидный атом бромкетонов (X) и (XI) исключительно подвижен: при непродолжительном действии разбавленной щелочи на холоду происходит замещение его на гидроксильную группу с образованием циклических α-дикетонов (XVI) и (XVII). 3-Метилциклогександион-1,2 (XVI) не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом, полученным известным способом, исходя из дибромпроизводного *о*-метилциклогексанона (XVIII) [4].

Исследованные нами превращения открывают новые возможности для синтеза на основе дигидрорезорцина разнообразных мета-замещенных фенолов и циклических α-дикетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование дигидрорезорцина. К раствору 11,2 *г* дигидрорезорцина в 250 *мл* воды при охлаждении ледяной водой и перемешивании по каплям прибавляли 16 *г* брома. Полученную суспензию дибромида (III) на-

гревали при легком кипении до полного растворения осадка. После охлаждения профильтрованного раствора и промывания вновь выпавшего осадка эфиром получено 11,5 *г* (60%) 2-бромдигидрорезорцина (IV) с т. пл. 162—164° (из спирта) [1].

Взаимодействие магниййодметила с 2-бромдигидрорезорцином. К реактиву Гриньяра (2,5 *мол*), приготовленному из 6 *г* магния и 36 *г* йодистого метила в 400 *мл* абсолютного эфира, при охлаждении ледяной водой и перемешивании порциями прибавляли 19,1 *г* (1 *мол*) сухого тонко измельченного 2-бромдигидрорезорцина. После стояния в течение 24 *ч* при комнатной температуре реакционную смесь разлагали льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Из эфирного слоя выделено 9 *г* (47%) 2-метил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 (X), который перегонялся с частичным отщеплением бромистого водорода при 70—110° (2 *мм*).

Найдено %: Br 40,85; 41,04
C_7H_9OBr. Вычислено %: Br 42,3

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 164—165° с разложением (после промывки метанолом)

Найдено %: Br 21,32; 44; N 15,38; 15,46
$C_{13}H_{13}O_4BrN_4$. Вычислено %: Br 21,7; N 15,2

При реакции 2-бромдигидрорезорцина с эквивалентным количеством магниййодметила в вышеуказанных условиях образуется Mg-энолят (VI), при обработке которого соляной кислотой почти количественно возвращается обратно 2-бромдигидрорезорцин.

Взаимодействие 2-бромдигидрорезорцина с магнийбромэтилом. Реакция проводилась, как указано выше. Из 19,1 *г* (1 *мол*) 2-бромдигидрорезорцина и магнийбромэтила (2,5 *мол*), полученного из 6 *г* магния, 30 *г* бромистого этила в 400 *мл* эфира, получено 14,2 *г* (70%) 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 (XI), который перегонялся с частичным отщеплением бромистого водорода при 116—120° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5540

Найдено %: Br 39,03; 38,91
$C_8H_{11}OBr$. Вычислено %: Br 39,41

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 154—155° с разложением (после промывки метанолом)

Найдено %: Br 20,51; 20,64; N 15,12; 15,23
$C_{14}H_{15}O_4BrN_4$. Вычислено %: Br 20,9; N 14,9

При взаимодействии 2-бромдигидрорезорцина с 1 *мол* магнийбромэтила образуется Mg-энолят (VII), при гидролизе которого обратно возвращается 2-бромдигидрорезорцин.

Превращение 2-метил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 в метакрезол. 10 *г* 2-метил-1-бром-Δ^1-циклогексенона (X) перегоняли в вакууме 27 *мм* и при этом получено 2,6 *г* (45%) метакрезола с т. кип. 101—103° (25 *мм*), плавящегося при 2—3°. Бромированием этого метакрезола в водной среде получено трибромпроизводное (XIV), не дающее депрессии температуры плавления с заведомым образцом [5].

Превращение 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 в метаэтилфенол. При перегонке 15 *г* 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 (XI) в вакууме (27 *мм*) получено 5,1 *г* (55%) метаэтилфенола (XIII) с т. кип. 117—121° (27 *мм*); n_D^{20} 1,5350, плавящегося при —4° [6]. Трибромпроизводное метаэтилфенола (XV) плавится при 77—78° (из водного спирта)

Найдено %: Br 66,92; 67,05
$C_8H_7OBr_3$. Вычислено %: Br 66,7

Превращение 2-метил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 в 3-метилциклогександион-1,2. 11 *г* 2-метил-1-бром-Δ^1-циклогесенона-6 (X) и 6 *г* едкого натра в 100 *мл* воды взбалтывали при комнатной температуре в течение

часа. После подкисления и экстракции хлороформом получено 2,1 *г* (28%) 3-метилциклогександиона-1,2 (XVI) с т. кип. 69—72° (1 *мм*); т. пл. 61—63° (из водного метанола). Полученный дикетон (XVI) не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом, синтезированным действием щелочи на дибромпроизводное ортометилциклогексанона (XVIII) [4].

Превращение 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенона-6 в 3-этилциклогександион-1,2. При обработке щелочью в вышеуказанных условиях из 14,2 *г* 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексенона (XI) получено 4,1 *г* (42%) 3-этилциклогександиона-1,2 (XVII) с т. кип. 76—78° (1 *мм*), т. пл. 22—23°. Вещество растворяется в разбавленной щелочи и дает темно-фиолетовое окрашивание с хлорным железом.

Найдено %: C 68,51; 68,32; H 8,42; 8,53
$C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: C 68,6; H 8,6

ВЫВОДЫ

При взаимодействии магниййодметила и магнийбромэтила с 2-бромдигидрорезорцином (IV) образуются соответственно 2-метил- и 2-этил-1-бром-Δ^1-циклогексеноны (X) и (XI). Последние при перегонке в вакууме отщепляют бромистый водород и превращаются в метазамещенные фенолы (XII) и (XIII).

При обработке бромциклогексенонов (X) и (XI) разбавленной щелочью образуются циликлические α-дикетоны (XVI) и (XVII).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Merling, Ann. 278, 42 (1894)
2. G. F. Woods, P. H. Griswold, B. H. Armbrecht, D. J. Blumenthal, R. Plapinger, J. Am. Chem. Soc. 71, 2028 (1949).
3. G. F. Woods, J. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc. 70, 2174 (1948).
4. O. Wallach, Ann. 414, 314 (1917).
5. E. Werner, Bull. (2) 46, 276 (1886).
6. A. Béhal, E. Choay, Bull. (3) 11, 211 (1894).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 9. ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

Изучение свойств продуктов взаимодействия виниловых эфиров этаноламинов с галоидалкилами является естественным и необходимым продолжением исследования реакционной способности двойной связи виниловых эфиров этаноламинов; последняя, как уже отмечалось [1—4], зависит от характера аминогруппы и возрастает с заменой свободных водородов в ней на алкильные и особенно — фенильные радикалы. Замещение водородов аминогруппы на радикалы исключает влияние водородной связи [1,4], а фенильные радикалы, кроме того, снижают основные свойства аминогруппы [2]. Влияние аминогруппы можно исключить, по-видимому, присоединением галоидалкилов к азоту виниловых эфиров этаноламинов. Для исследования были взяты виниловый эфир β-(диэтиламино)этанола, виниловый эфир β-(дифениламино) этанола и тривиниловый эфир триэтаноламина. Получены продукты присоединения йодистого метила, йодистого и бромистого этила к виниловому эфиру β-(диэтиламино)этанола:

$$[CH_2=CHOCH_2CH_2\dot{N}CH_3(C_2H_5)_2]J; \quad (I)$$

$$[CH_2=CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]J \quad (II)$$

$$\text{и} \quad [CH_2=CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]]Br. \quad (III)$$

Относительно реакции галоидалкилов с виниловым эфиром β-дифениламино)этанола и тривиниловым эфиром триэтаноламина остановимся ниже.

Синтез соединений (I), (II) и (III) протекал при комнатной температуре с различной скоростью. В этих условиях не наблюдалось присоединения галоидалкилов по двойной связи винилового эфира β-(диэтиламино)этанола, что подтверждалось гидролизом продуктов реакции с образованием ацетальдегида. Аммониевые соли легко гидролизуются 2%-ной серной кислотой, образуя с количественным выходом ацетальдегид и аммониевую соль β-(диэтиламино) этанола

$$[CH_2=CHOCH_2CH_2NR_3]X + H_2O \rightarrow CH_3CHO + [HOCH_2CH_2NR_3]X.$$

Гидролиз бисульфитом или водой протекает значительно медленнее.

При изучении других превращений соединений (I) — (III) по ионному механизму мы встретились с некоторыми трудностями. Нам не удалось осуществить каталитическое присоединение спиртов и органических кислот к аммониевым солям (I)—(III), так как в этих условиях протекал количественно их гидролиз. Под влиянием сильных кислот аммониевые соли очень легко гидролизуются даже в присутствии незначительных количеств воды, о чем свидетельтвуют следующие факты: при добавлении капли концентрированной серной кислоты или соляной кислоты к раствору аммониевой соли в сухих ацетоне, спиртах или уксусной кислоте вместо ожидаемых реакций полимеризации или присоединения протекал лишь гидролиз соли. Не имело места также и взаимодействие аммониевых солей со спирта-

ми при одном нагревании до 150°, так как этой реакции предшествовало разложение соли, типичное для аммониевых соединений. Склонность аммониевых солей к распаду при нагревании осложнила их полимеризацию. Полимеризацию проводили при температуре плавления аммониевых солей с хлорным железом, концентрированной соляной кислотой и эфиратом BF_3. Оказалось, что хлорное железо не вызывает полимеризацию. Эфират BF_3 и соляная кислота способствуют протеканию, наряду с полимеризацией, других реакций (по-видимому, гидролиза и распада). Указанное своеобразие в поведении четвертичных аммониевых солей винилового эфира β-(диэтиламино)этанола затруднило сравнение их свойств со свойствами как винилового эфира β-(диэтиламино) этанола, так и незамещенных винилалкиловых эфиров.

Ацилали с уксусной кислотой для соединений (I) и (II) были получены при нагревании до 50—60°

$$[CH_2=CHOCH_2CH_2NR_3]X + CH_3COOH \rightarrow \left[CH_3CH \begin{matrix} OCOCH_3 \\ \\ OCH_2CH_2NR_3 \end{matrix} \right] X \qquad (IV)$$

Ацилали (IV) являются твердыми веществами, которые гидролизуются труднее ацилалей, полученных на основе винилалкиловых эфиров.

Из свободно-радикальных превращений изучалась полимеризация солей (I) — (III) под влиянием перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты и сополимеризация их с метилметакрилатом. Было показано, что аммониевые соли β-(диэтиламино)этанола не полимеризуются под влиянием этих инициаторов (0,2% перекиси или 2% динитрила азоизомасляной кислоты, 100 *ч*, 60°, в растворе этанола) и возвращаются количественно в неизмененном виде. Однако в этих условиях они вступают в сополимеризацию с метилметакрилатом под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Материал по сополимеризации составит содержание последующей статьи.

Виниловый эфир β-(дифениламино)этанола $CH_2=CHOCH_2CH_2N(C_6H_5)_2$ не взаимодействует с йодистым метилом даже при нагревании (40°).

Реакция между тривиниловым эфиром триэтаноламина и йодистым метилом протекала также при комнатной температуре, но сопровождалась последующими превращениями образующегося продукта $[(CH_2=CHOCH_2CH)_3NCH_3]J$ (V), который уплотнялся и давал твердые и нерастворимые вещества. Выделить аммониевую соль (V) в состоянии, близком к мономерному, удалось лишь при строгом соблюдении определенных условий реакции. Здесь, по-видимому, имеет место полимеризация аммониевой соли под влиянием ионных катализаторов (возможно, продуктов распада йодистого метила), которая указывает на повышенную реакционную способность этой аммониевой соли по сравнению с исходным тривиниловым эфиром триэтаноламина. Последний, как уже отмечалось [3], не полимеризуется в присутствии ионных катализаторов. С бромистым этилом тривиниловый эфир триэтаноламина реагирует значительно медленнее, чем с йодистым метилом. Но продукт взаимодействия также самопроизвольно уплотняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Синтез четвертичных аммониевых солей винилового эфира β-(диэтиламино)этанола

а) Йодистый метилдиэтил-β-винилоксиэтиламмоний (I). К раствору 20,0 *г* (0,14 *мол*) винилового эфира β-(диэтиламино) этанола (т. ип. 155—157°; n_D^{20} 1, 4325) в 25 *мл* сухого серного эфира прибавляли по каплям при

* В проведении опытов принимала участие лаборант В. А. Забавина.

перемешивании 20,0 *г* (0,14 *мол*) йодистого метила (т. кип. 42—43°). Наблюдалось небольшое разогревание реакционной массы. Температуру поддерживали равной 25—30°. После прибавления йодистого метила смесь выдерживали в течение определенного времени. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме над щелочью. Выход продукта реакции через 4 *ч* 19—20%, через 22 *ч* 72—74% и через 3 дня 77—80%. Аммониевая соль представляла собой бесцветные гигроскопичные кристаллы с т. пл. 89—90°; растворяется в воде, метаноле, этаноле, хуже — в ацетоне; не растворяется в бензоле, диоксане, серном эфире, бутаноле, гептане, циклогексаноне и винилбутиловом эфире; при длительном состоянии желтеет

Найдено %: C 38,07; 38,07; H 7,12; 7,04; N 4,56; 4,71; J 44,36; 44,27
$C_9H_{20}ONJ$. Вычислено %: C 37,9; H 7,06; N 4,91; J 44,5

В результате взаимодействия винилового эфира β-(диэтиламино)этанола с йодистым метилом при молярном соотношении 1 : 2 в тех же условиях была получена также аммониевая соль (I); т. пл. 89—90°; степень гидролиза по ацетальдегиду 99,9 и 101, 2%.

Аммониевая соль (I) количественно гидролизуется 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре за 30 *мин*. Содержание ацетальдегида определяли бисульфитным методом [5]; степень гидролиза 98,9 и 98,7%. Данные гидролиза в других условиях приведены в таблице.

Таблица

№ по пор.	Условия гидролиза	Степень гидролиза, в %
1	Вода, 100°, 5—6 *ч*	10—27
2	Вода, 100°, 25 *ч*	10—19
3	Бисульфит натрия, 20° 0,5 *ч*	—
4	Бисульфит натрия, 20° 3*ч*	13—14

Разложение аммониевой соли проводили в перегонной колбе при нагревании на сплаве Вуда, температура которого поддерживалась 220—250°. Отгонялась мутная с неприятным запахом третичных аминов фракция с т. кип. 60—90°, из которой при стоянии выпадал твердый бесцветный продукт. Последний отфильтровывали, промывали многократно ацетоном и сушили. Вещество представляет собой, по-видимому, смесь аммониевых солей, образующихся из продуктов распада, причем состав этой смеси непостоянен. Результаты анализа из двух опытов:

1. Вещество с т. пл. 273—275°

Найдено %: C 35,59; 35,77; H 7,50; 7,59; J 49,90; 49,79; N 2,78; 2,62

2. Вещество с т. пл. 283—285°

Найдено %: C 35,93; 35,69; H 7,64; 7,45; J 46,70; 46,43; N 6,26; 6,31

б) **Йодистый триэтил-β-винилоксиэтиламмоний** (II). 28,3 *г* (0,19 мол.) винилового эфира β-(диэтиламино) этанола и 37,8 *г* (0,24 *мол*) сухого йодистого этила (т. кип. 72°) перемешивали при 16°. По прошествии одного часа начали выпадать бесцветные кристаллы. Смесь выдерживали 8 *ч*. Осадок отфильтровывали, промывали сухим серным эфиром и сушили в вакууме; выход его 6,2 *г* (10% от теорет.); т. пл. 100—101°; растворяется в воде, метаноле и ацетоне.

Найдено %: C 40,27; 40,07; H 7,39; 7,56; N 4,83; 4,82; J 42,49; 42,48
$C_{10}H_{22}ONJ$. Вычислено %: C 40,14; H 7,41; N 4,68; J 42,41

Гидролиз 2%-ной H_2SO_4 с последующим определением содержания ацетальдегида бисульфитным методом дал следующие результаты: 98,4 и 100,9 %. Из фильтрата при стоянии в течение 6 дней было выделено еще 15,3 *г* продукта; общий выход 36,5%.

в) Бромистый триэтил-β-винилоксиэтиламмоний (III). Смесь 20 *г* (0,14 *мол*) винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и 15,3 *г* (0,14 *мол*) бромистого этила (т. кип. 38 — 39°) выдерживали в течение недели при 20°. Обработка продукта реакции аналогична опытам (а и б). Получили 0,9 *г* (2,5%) соединения (III). За три недели реакция прошла на 15%. Продукт реакции — бесцветное, кристаллическое гигроскопичное вещество; т. пл. 94—95°; растворяется в тех же растворителях, что и соли (I) и (II)

Найдено %: C 47,19; 47,09; H 8,86; 8,75; N 5,56; 5,73; Br 31,49; 31,98
$C_{10}H_{22}ONBr$. Вычислено %: C 47,62; H 8,80; N 5,55; Br 31,68

Гидролизуется 2%-ной серной кислотой; степень гидролиза (по ацетальдегиду) 99,2 и 98,5%.

2. Взаимодействие аммониевых солей I и II с органическими кислотами

а) Взаимодействие соли (I) с уксусной кислотой. Раствор 10 *г* (0,04 *мол*) йодистого метилдиэтил-β-винилоксиэтиламмония (I) в 2,1 *г* (0,04 *мол*) ледяной уксусной кислоты (при растворении температура снизилась с 18 до 8°) нагревали при 70—80° в течение 5 *ч*. Темно-желтую густую реакционную массу растворяли в ацетоне. Из раствора эфиром высаживали твердый продукт, который отфильтровывали, с целью очистки промывали ацетоном и дважды переосаждали из метанола эфиром, сушили. Получили 3,7 *г* твердого бесцветного продукта с т. пл. 101—102°, который, по данным анализа, отвечает искомому ацилалю

$$\left[CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCOCH_3 \\ \diagdown OCH_2CH_2NCH_3(C_2H_5)_2 \end{matrix} \right] J$$

Найдено %: C 38,46; 38,44; H 7,07; 7,11; J 36,68; 36,64; N 3,89; 4,02
$C_{11}H_{24}O_3NJ$. Вычислено %: C 38,30; H 6,96; J 36,9; N 4,06

Ацилаль растворяется в воде, метаноле и ацетоне, но в ацетоне хуже, чем исходная аммониевая соль винилового эфира. Это свойство было использовано при их разделении. Ацилаль гидролизуется водой при кипячении в течение 3—4 *ч*. Количество образующихся при этом ацетальдегида и уксусной кислоты определяли титрованием соответственно бисульфитным методом и раствором щелочи. Получены следующие результаты. Степень гидролиза по кислоте 98,9 и 98,2%. Степень гидролиза по ацетальдегиду 98,9 и 99,98%.

Из ацетонометально-эфирного раствора было выделено еще 3,1 *г* ацилаля, загрязненного исходной аммониевой солью. Степень гидролиза по кислоте 88,2 и 87,2%.

б) Взаимодействие соли (II) с уксусной кислотой. В результате взаимодействия 10,6 *г* (0,04 *мол*) йодистого триэтил-β-винилоксиэтиламмония (II) с 2,1 *г* (0,04 *мол*) уксусной кислоты в аналогичных предыдущему опыту (п. а) условиях протекания реакции и последующей обработки было получение 1,4 *г* ацилаля

$$\left[CH_3CH \begin{matrix} \diagup OCOCH_3 \\ \diagdown OCH_2CH_2N(C_2H_5)_3 \end{matrix} \right] J$$

и 9,5 *г* смеси его с исходным веществом (содержание ацилаля в смеси ~50%).

Ацилаль представляет собой бесцветное твердое вещество, растворимое в воде, метаноле и ацетоне; т. пл. 110—111°

Найдено %: C 40,02; 39,91; H 7,23; 7,29; N 4,01; 4,06; J 35,24, 35,53
$C_{12}H_{26}O_3NJ$. Вычислено %: C 40,12; H 7,29; N 3,90; J 35,33

Ацилаль гидролизовали водой при 4-часовом кипячении, степень гидролиза по кислоте — 99,0 и 98,9%; по ацетальдегиду — 99,8 и 100,9%.

Избыток уксусной кислоты, повышение температуры и увеличение продолжительности реакции не приводили к увеличению выхода ацилаля, а лишь затрудняло его очистку.

3. Взаимодействие четвертичных аммониевых солей винилового эфира β-(диэтиламино)этанола со спиртами

При добавлении капли концентрированной HCl или H_2SO_4 к раствору 7—8 *г* соли (I), (II) или (III) в 5—7 *мл* спирта (высушенного окисью кальция метилового, абсолютного этилового или перегнанного бутилового) наблюдали экзотермический эффект (20—25°). Из раствора выпадал осадок в количестве 6,0—7,0 *г*, который очищали переосаждением из метанола эфиром. Во всех случаях он представлял собой соответствующую аммониевую соль β-(диэтиламино) этанола; выход ее составлял 90—95%. Из фильтрата перегонкой выделяли 1,1—1,3 *г* соответствующего диалкилацеталя. Аммониевые соли представляли собой твердые бесцветные вещества, растворимые в воде, метаноле и ацетоне.

Для йодистого метилдиэтил-β-оксиэтиламмония (VI): $[HOCH_2CH_2NCH_3(C_2H_5)_2]J$, имеющего т. пл. 255—256°, получены следующие результаты анализа:

Найдено %: C 32,34; 32,09; H 7,31; 7,15; N 5,27; 5,38; J 49,74; 49,55
$C_7H_{18}ONJ$. Вычислено %: C 32,45; H 7,00; N 5,41; J 48,97

Йодистый триэтил-β-оксиэтиламмоний (VII) $[HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]J$ имел т. пл. 259—260°. Результаты анализа следующие:

Найдено %: C 35,11; 35,24; H 7,64; 7,59; N 5,00; 5,01; J 46,56; 46,63
$C_8H_{20}ONJ$. Вычислено %: C 35,10; H 7,40; N 5,13; J 46,40

Бромистый триэтил-β-оксиэтиламмоний (VIII $[HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_3]Br$ плавится при 256—257°

Найдено %: C 42,77; 42,80; H 8,95; 8,92; Br 35,16; 35,27; N 5,76; 5,87
$C_8H_{20}ONBr$. Вычислено %: C 42,48; H 8,91 Br 35,33; N 6,19

Соединения (VI)—(VIII), полученные взаимодействием β-(диэтиламино) этанола с соответствующими галоидалкилами, обладали теми же константами.

4. Взаимодействие тривинилового эфира триэтаноламина с галоидалкилами

а) 18,9 *г* (0,08 *мол*) винилового эфира [т. кип. 119° (4,5 *мм*); n_D^{19} 1,4688] и 18,5 *г* (0,13 *мол*) йодистого метила (т. кип. 42°) выдерживали при температуре 15—20° в течение 15 *ч*. Продукт реакции отделяли от исходных продуктов упариванием в вакууме при 20° и многократным переосаждением из метанола эфиром. Сушили в вакууме (5 *мм*) при 35°; вес его 16,9 *г*. Продукт представляет собой густую светло-желтую жидкость, растворимую в воде, метаноле, ацетоне и диоксане. Найдено *M* (криоскопически в диоксане) 327,6; 358; вычислено для $C_{13}H_{24}O_3$ NJ *M* 369. Продукт предста-

вляет собой, очевидно, аммониевую соль тривинилового эфира триэтаноламина (V), частично подвергнутую дальнейшему превращению

Найдено %: C 41,32; 41,15; H 6,84; 6,44; N 3,36; 3,22; J 32,14; 32,30
$C_{13}H_{24}O_3NJ$. Вычислено %: C 42,3; H 6,5 N 3,8; J 34,5

Гидролизовали 2%-ной серной кислотой при 20°. Процент гидролиза, вычисленный по количеству выделившегося ацетальдегида, 83,5 и 84,5. Через три дня молекулярный вес этого продукта был равен 640 (криоскопически в диоксане), а через 3 месяца он стал значительно гуще и растворялся только в метаноле.

Если в реакцию с тривиниловым эфиром триэтаноламина взять 3—5-кратный избыток йодистого метила и не подвергать продукт реакции вышеописанной очистке, то последний уже через 24 *ч* становился твердым и имел вид прозрачной пластинки, которая разрушается водой и метанолом и при стоянии сильно темнеет, теряя прозрачность; в обычных органических растворителях не растворяется; по измельчении имеет вид канифоли

Найдено %: C 37,92; 37,63; H 6,33; 6,39; J 37,84; 37,18
$C_{13}H_{24}O_3NJ$. Вычислено %: C 42,3; H 6,5; J 34,5

б) В результате взаимодействия 20,6 *г* (0,09 *мол*) тривинилового эфир триэтаноламина и 30 *г* (0,27 *мол*) бромистого этила при 20—25° в течение 5 месяцев было получено 4,3 *г* густого желтого продукта, который очищался переосаждением из метанола эфиром, при хранении загустел.

Найдено %: C 47,29; 47,18; H 7,69; 7,69; Br 23,90; 24,03; N 4,38; 4,62
$C_{14}H_{26}O_3NBr$. Вычислено %: C 49,98; H 7,79; Br 23,76; N 4,16

ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы четвертичные аммониевые соли β-(диэтиламино)этанола, винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и некоторых его производных (с CH_3J, C_2H_5J и C_2H_5Br).

2. Исследованы некоторые превращения четвертичных аммониевых солей винилового эфира β-(диэтиламино) этанола (гидролиз, полимеризация, взаимодействие со спиртами и органическими кислотами).

3. Изучалось взаимодействие тривинилового эфира триэтаноламина и винилового эфира β-(дифениламино) этанола с йодистым метилом и бромистым этилом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 368; 1955, 146.
2. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 914.
3. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, 1954, 1112,
4. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, И. А. Чекулаева и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 544.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1132 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

В. В. КОРШАК, И. А. ГРИБОВА и В. К. ШИТИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИ-β-ХЛОРЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Нами было обнаружено, что при нагревании ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот до температуры 220—250° происходит выделение дихлорэтана и образование фосфорсодержащего полимера. С целью более подробного изучения этой реакции и свойств образующихся полимеров было предпринято исследование поликонденсации ди-β-хлорэтиловых эфиров метил-, α-хлорметил- и фенилфосфиновых кислот, а также три-β-хлорэтилфосфата. Эти эфиры были получены из соответствующих хлорангидридов фосфиновых и фосфорной кислот и этиленхлоргидрина в присутствии связывающих хлористый водород средств [1,2]. Свойства полученных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства ди-β-хлорэтиловых эфиров фосфиновых кислот

№ по пор.	Формула эфира	Температура кипения в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$CH_3P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	115—116 (1)	1,4662	1,3491
2	$ClCH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	158—160 (3)	1,4845	1,4637
3	$C_6H_5P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	153—154 (1)	1,5282	1,3248

Поликонденсация эфиров производилась при температурах 220—25°. Условия проведения реакции, влияние различных факторов, термическая деструкция полимеров подробно исследовались нами на примере ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Для определения влияния времени реакции на количество выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции были поставлены опыты при температурах 220, 230 и 240°, в которых через определенное время замерялось общее количество выделяющихся продуктов. Эти продукты, как нами было найдено, представляли собой смесь: дихлорэтана, циклического эфира (2-метил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклопентан) и ди-β-хлорэтилового эфира метил-

Таблица 2

Влияние температуры реакции поликонденсации ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты на молекулярный вес полимера

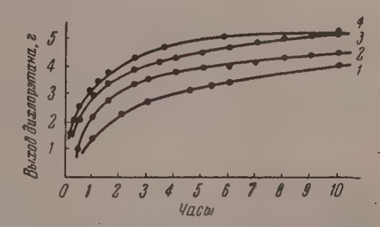
№ по пор.	Температура реакции, в °C	Содержание хлора в полимере, в %	Мол. вес, определенный по содержанию хлора *	Число звеньев в полимере	Выход полимера, в %
1	220	5,3	1340	10	51,1
2	230	2,8	2539	20	58,0
3	240	1,4	5071	40	55,3
4	250	—	—	—	23,8**

* Молекулярный вес полученных полимеров определялся по формуле: $\% \mathrm{Cl} = \frac{71 \cdot 100}{M}$, где % Cl — содержание хлора в полимере в процентах; *M* — молекулярный вес полимера.

** Получена метилфосфиновая кислота. Молекула полимера распадается с образованием метилфосфиновой кислоты и альдегида.

фосфиновой кислоты, не вступившего в реакцию. Как видно из фигуры , с увеличением продолжительности реакции увеличивается выход низкомолекулярных продуктов. Реакция поликонденсации практически заканчивается за 7—9 *ч*.

Исследование влияния температуры реакции на рост молекулярного веса полимера и выход низкомолекулярных продуктов проводилось в интервале температур от 220 до 250° при нагревании ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты в течение 10*ч*. Полученные результаты приведены в табл. 2 и 3.



Влияние продолжительности нагревания ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты на выход дихлорэтана при различных температурах: *1* — при 220°; *2* — при 230°; *3* — при 240°; *4* — при 250°

Как видно из табл. 2, молекулярный вес полимера сильно зависит от температуры реакции при одинаковом времени нагревания. Выход низкомолекулярных продуктов (табл. 3) также в значительной степени зависит от температуры реакции. Так, выход низкомолекулярных продуктов изменяется от 37,7 до 50,6% при повышении температуры от 220 до 250°. При повышении температуры реакции происходит лучшее улетучивание выделяющихся продуктов, чем и достигается сдвиг равновесия в сторону поликонденсации. При проведении реакции при 250° происходит распад молекулы полимера, выделение альдегида и образование метилфосфиновой кислоты.

Таблица 3

Количество образующихся низкомолекулярных продуктов при реакции поликонденсации ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты

№ по пор.	Количество взятого эфира, в г	Температура реакции, в °C	Продолжительность реакции, в часах	Общий выход низкомолекулярных продуктов, в %	Выход дихлорэтана, в %	Остаток в колбе, в %
1	15,0	220	10	37,7	27,16	10,54
2	15,0	230	10	40,6	32,32	8,28
3	15,0	240	10	43,7	36,02	7,68
4	15,0	250	10	50,6	34,40	16,20

Для выяснения влияния природы заместителей у атома фосфора на скорость реакции поликонденсации были проведены опыты с ди-β-хлорэтиловыми эфирами метил-, α-хлорметил-, фенилфосфиновых кислот и с три-β-хлорэтилфосфатом в течение 10 *ч*. Поликонденсация ди-β-хлорэтиловых эфиров метил- и α-хлорметилфосфиновых кислот проводилась при 230°. В случае ди-β-хлорэтилового эфира фенилфосфиновой кислоты реакция при 230° не протекала, поэтому ее пришлось проводить при 250°. Поликонденсация три-β-хлорэтилфосфата проводилась при 240 и 280°. У продуктов поликонденсации определялся выход полимера и удельная вязкость раствора (1,5%) в крезоле. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Поликонденсация ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот

№ по пор.	Формула эфира	Количество взятого эфира, в *г*	Температура поликонденсации, в °С	Продолжительность реакции, в часах	Выход полимера, в %	Вязкость 1,5%-ного раствора в крезоле	Общий выход низкомолекулярных продуктов, в %	Выход дихлорэтана, в %	Остаток в колбе, в %
1	$CH_3P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	15,0	230	10	58,0	0,08	40,6	32,3	8,3
2	$ClCH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	15,0	230	10	52,8	0,09	35,2	31,5	3,7
3	$C_6H_5P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	15,0	250	10	62,4	0,08	33,6	31,0	2,6

Как видно из табл. 4, природа заместителей у фосфора оказывает заметное влияние на скорость процесса поликонденсации при проведении его в одинаковых условиях. Сравнивая табл. 1 и 4, можно сделать вывод, что реакция поликонденсации протекает значительно быстрее при температурах, близких к температурам кипения соответствующих ди-β-хлорэтиловых эфиров. Вязкость растворов полимеров не изменялась практически с изменением природы заместителей у фосфора. Реакция поликонденсации три-β-хлорэтилфосфата в отличие от реакции поликонденсации ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот в какой-то определенный промежуток времени протекает с большим выделением газов, что приводит к перебросу реакционной массы из пробирки в приемник.

Полученные нами полимеры представляли собой окрашенные в темный цвет густые вязкие жидкости, растворимые в хлороформе, этиловом спирте, крезоле и не растворимые в бензоле, петролейном эфире и серном эфире. С целью выяснения термической стойкости полученных полимеров нами были поставлены опыты, в которых происходило нагревание полимера в вакууме при температуре в бане 200—220°. В результате деструкции из 3,29 *г* полимера было получено 1,17 *г* низкомолекулярного продукта, имеющего т. кип. 79—80° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4476, молекулярный вес его, определенный криоскопически в бензоле, равен 222. Можно предположить, что деструкция полимера из ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты протекает таким образом, что в результате образуется циклический димер. Полученный нами димер заполимеризовался с металлическим натрием (≈3%) при температуре 120° в течение 10 *ч* до смеси тетрамера и гексамера. Таким образом, полученные в результате реакции поликон-

денсации ди-β-хлорэтиловых эфиров полимеры являются термически неустойчивыми соединениями.

В заключение следует кратко остановиться на возможном механизме реакции поликонденсации ди-β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот, который можно представить следующей схемой:

$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}\begin{matrix}\diagup OCH_2CH_2Cl\\ \diagdown OCH_2CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{t^\circ} \begin{cases} R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big| + C_2H_4Cl_2 \\ \qquad\qquad\Updownarrow \\ \left[-OCH_2CH_2O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{P}}}}-\right]_x + xC_2H_4Cl_2 \end{cases}$$

При нагревании ди-β-хлорэтиловых эфиров сначала отщепляется дихлорэтан и происходит образование циклического эфира, который, как мы ранее показали, может полимеризоваться [1]. С другой стороны, можно предположить, что образование линейного полимера происходит главным образом в результате межмолекулярного взаимодействия. Наряду с этим, вероятно, следует считаться с наличием равновесия между циклическим мономером и линейным полимером, как это обычно имеет место при полимеризации циклических мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди-β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты. Синтез ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты проводился по методике, применяемой А. Е. Арбузовым для получения эфиров фосфористых кислот, исходя из треххлористого фосфора и соответствующего спирта [2]. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 161 *г* этиленхлоргидрина, 202 *г* триэтиламина и 1800 *мл* сухого диоксана. Смесь охлаждают до температуры не выше +5° и постепенно приливают 133 *ч* хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, растворенного в 200 *мл* сухого диоксана. По окончании приливания раствора колбу нагревают 1—1,5 *г* на кипящей водяной бане и оставляют стоять на ночь. Затем отфильтровывают осадок выделившегося солянокислого триэтиламина и отгоняю диоксан из реакционной массы под вакуумом. Оставшийся в колбе ди-β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты подвергают перегонке под вакуумом. При вакуумной разгонке наблюдается разложение. Температура кипения полученного продукта 115—116° (1 *мм*); выход 135,3 *г* (61,2%).

Найдено %:	C 26,31; 26,48;	H 5,03; 5,08;	P 13,78; 13,87
$C_5H_{11}PO_3Cl_2$. Вычислено %:	C 27,14;	H 5,97;	P 13,98

Ди-β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную жидкость, растворяется в бензоле, диоксане, серном эфире; n_D^{20} 1,4662; d_4^{20} 1,3491; найдено *MR* 45,38; вычислено *MR* 45,88.

П о л и к о н д е н с а ц и я ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты производилась следующим образом: в пробирку, снабженную отводной трубкой, помещают 15 *г* ди-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Содержимое пробирки нагревают до температуры 220—250°. Продолжительность реакции 10 *ч*. Полученный полимер промывают бензолом для очистки от примесей. Выход полимера 50—55%. Полимер представляет собой вязкую жидкость, окрашенную в коричневый цвет, которая растворяется в крезоле.

Выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные продукты собирались в приемник с делениями, охлажденный снегом, и иссле-

довались. Для этого в предварительно взвешенную колбу с отводной трубкой помещают выделившиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные продукты. Колбу нагревают на кипящей водяной бане и собирают фракцию с т. кип. 84°; d_4^{20} 1,243; n_D^{20} 1,4443; найдено *MR* 21,12; вычислено *MR* 21,18. Эти константы хорошо соответствуют описанным в литературе для дихлорэтана [3]. Оставшуюся в колбе жидкость подвергают разгонке под вакуумом, в результате которой получена бесцветная жидкость с т. кип. 110—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,3545; *MR* 25,18. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, равен 189 и 190.

Найдено %: C 29,87; 30,08; H 5,97; 6,00; Cl 9,63; 9,75; P 19,82; 19,80

Для доказательства присутствия в смеси циклического эфира полученную смесь подвергали полимеризации в присутствии металлического натрия (≈0,5%) при температуре 120° в течение 10 *ч* и при 140° в течение 9 *ч*. Выход полимера 66,7%. Молекулярный вес полимера, определенный криоскопически в бензоле, равен 622.

Для улавливания выделяющегося в процессе реакции альдегида отходящие газы пропускались через насыщенный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* соляной кислоте при 0° [4]. Образующийся осадок гидразона отфильтровывался, промывался исходным раствором 2,4-динитрофенилгидразина и, наконец, водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Образовавшееся твердое кристаллическое вещество желтого цвета перекристаллизовывалось из спирта и высушивалось до постоянного веса при температуре 70—80°; т. пл. 149—150°

Найдено %; N 24,71; 25,02
$C_8H_6N_4O_4$. Вычислено %; N 25,00

Смешанная проба этого продукта с гидразоном, полученным из ацетальдегида и 2,4-динитрофенилгидразина, депрессии температуры плавления не дала.

Для выделения метилфосфиновой кислоты продукт, образующийся в поликонденсационной пробирке при температуре 250°, растворялся при нагревании в трикрезоле и выливался в бензол. Выпадал белый кристаллический осадок, плавящийся при 106°. Найденное кислотное число равно 1102,5 и 1150,7 *мг* KOH на 1 *г* вещества, вычисленное — 1166. Таким образом была выделена метилфосфиновая кислота. Выход метилфосфиновой кислоты 23,81%.

Ди-β-хлорэтиловый эфир α-хлорметилфосфиновой кислоты. Синтез ди-β-хлорэтилового эфира α-хлорметилфосфиновой кислоты производился по той же методике [2]. Взято для реакции 48,35 *г* этиленхлоргидрина, 50,0 *г* хлорангидрида α-хлорметилфосфиновой кислоты, 60,70 *г* триэтиламина и 600 *мл* диоксана, выход эфира 54,97 *г*, что составляет 72% от теорет. Эфир представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 158—160° (3 *мм*); d_4^{20} 1,4637; n_D^{20} 1,4845; найдено *MR* 49,99; вычислено *MR* 50,74

Найдено %: C 23,29; 23,54; H 4,14; 4,24
$C_5H_{10}PO_3Cl_3$. Вычислено %: C 23,48; H 3,91

Ди-β-хлорэтиловый эфир α-хлорметилфосфиновой кислоты растворяется в бензоле, хлороформе, эфире, диоксане.

П о л и к о н д е н с а ц и я ди-β-хлорэтилового эфира α-хлорметилфосфиновой кислоты производилась при температуре 230°. Для реакции взято 15,1 *г* ди-β-хлорэтилового эфира α-хлорметилфосфиновой кислоты. Продолжительность реакции 10 *ч*. В результате реакции получено 5,57 *г* низкомолекулярных продуктов, что составляет 36,2%, считая на исходный эфир. При разгонке низкомолекулярных продуктов получено 4,7 *г* (85,9%

в смеси) дихлорэтана и 0,67 *г* (12,2 % в смеси) остатка в колбе. Полученный в результате реакции полимер очищался промывкой бензолом. Выход полимера 52,8%. Удельная вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле $\eta = 0{,}09$. Полимер представляет собой вязкую жидкость, окрашенную в темный цвет, легко растворяющуюся в *p*-крезоле.

Ди-β-хлорэтиловый эфир фенилфосфиновой кислоты. Взято для реакции 61,6 *г* этиленхлоргидрина, 77,2 *г* триэтиламина, 74,6 *г* хлорангидрида фенилфосфиновой кислоты и 700 *мл* диоксана. Полученный продукт подвергают разгонке под вакуумом. При этом наблюдается сильное разложение. Выход ди-β-хлорэтилового эфира фенилфосфиновой кислоты 23,66 *г*, что составляет 43,3%. Эфир представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при температуре 153—154° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5282; d_4^{20} 1,3248; найдено *MR* 65,38; вычислено *MR* 65,37

Найдено %: C 42,92; 42,86; H 4,68; 4,65; P 10,80; 10,75
$C_{10}H_{13}PO_3Cl_2$. Вычислено %: C 42,40; H 4,59; P 10,95

Эфир растворяется в диоксане, хлороформе, бензоле.

Поликонденсация ди-β-хлорэтилового эфира фенилфосфиновой кислоты производилась при 250°. Для реакции взято 15 *г* ди-β-хлорэтилового эфира фенилфосфиновой кислоты. Продолжительность реакции 10 *ч*. В результате реакции получено 5,07 *г* низкомолекулярных продуктов, что составляет 33,6%, считая на исходный эфир. При разгонке низкомолекулярных продуктов получено 4,64 *г* (91,5% в смеси) дихлорэтана и 0,31 *г* (6,11% в смеси) остатка в колбе.

Образующийся в результате реакции полимер очищался промывкой бензолом. Полимер сушился до постоянного веса при температуре 60—80°; выход 62,4% (считая на исходный эфир). В результате реакции получен полимер, молекулярный вес которого, вычисленный по содержанию хлора, равен 5067; число звеньев в полимере равно 27

Найдено %: C 49,84; 49,92; H 5,15; 5,09; P 15,36; 15,55; Cl 1,40; 1,39
$C_{218}H_{247}P_{27}O_{61}Cl_2$. Вычислено %: C 51,63; H 4,89; P 16,51; Cl 1,40

Удельная вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле равна 0,09. Полимер представляет собой вязкую жидкость, окрашенную в коричневый цвет.

Три-β-хлорэтилфосфат. Синтез три-β-хлорэтилфосфата проводился по методике Джексона [5]. Взято для реакции 72 *г* хлорокиси фосфора, 106 *г* этиленхлоргидрина и 250 *мл* бензола. После двух разгонок под вакуумом получена бесцветная жидкость с т. кип. 168—170° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4728; d_4^{20} 1,4289; найдено *MR* 56,07; вычислено *MR* 57,00; выход 89,5 *г*, что составляет 66,6% от теорет.

Найдено %: C 25,38; 25,22; H 4,14; 4,38; P 11,14; 11,11
$C_6H_{12}PO_4Cl_3$ Вычислено %: C 25,21; H 4,20; P 10,85

Три-β-хлорэтилфосфат растворяется в диоксане, бензоле, хлороформе, этиловом спирте.

Поликонденсация три-β-хлорэтилфосфата проводилась при температуре 240 и 280°. Во время реакции происходило выделение низкомолекулярного продукта — дихлорэтана и образование полимера. Выход дихлорэтана изменяется от 28,3 до 50,9% при изменении продолжительности реакции от 4,5 до 10 *ч* при температуре 240°. При температуре реакции 280° в течение 2 *ч* выделилось 25,7% низкомолекулярных продуктов. Реакция поликонденсации три-β-хлорэтилфосфата протекала с большим выделением газов, что часто приводило к перебросу реакционной массы из пробирки в приемник. Полученные полимеры представляли собой окрашенные в темно-коричневый цвет вязкие, густые жидкости; растворяются в бензоле, крезоле.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась реакция поликонденсации ди-β-хлорэтиловых эфиров метил-, α-хлорметил- и фенилфосфиновых кислот, а также три-β-хлорэтилфосфата.

2. Показано, что в результате поликонденсации ди-β-хлорэтиловых эфиров происходит выделение низкомолекулярного продукта — дихлорэтана и образование полимера.

3. Найдено, что наряду с реакцией поликонденсации идет образование циклического эфира.

4. Показано, что при температуре 250° происходит термическая деструкция полимера с образованием метилфосфиновой кислоты и выделением ацетальдегида.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова и М. А. Андреева, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 631.
2. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР 1952, 770.
3. J. H. Pearce, P. E. Peters, J. Phys. Chem. 33, 878 (1929); R. Weegmann, Z.Phys. Chem. 2, 231 (1888); J. W. Brühl, Ann. 203, 10 (1880).
4. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ, М., 1948, стр. 60.
5. E. L. Jackson, J. Am. Chem. Soc. 57, 1904 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

В. В. КОРШАК, Т. М. ФРУНЗЕ и В. Ф. ПЕТРОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 6. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОЭФИРОВ ПУТЕМ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭФИРОВ

Способность гетероцепных высокомолекулярных соединений к различным обменным реакциям под действием низкомолекулярных исходных веществ была показана на ряде примеров [1]. Одним из нас совместно с Голубевым [2] был изучен ацидолиз полиэфиров под действием адипиновой кислоты, а совместно с Виноградовой [3,4] алкоголиз полиэфиров при нагревании с цетиловым спиртом, а также эфиролиз при награвании со сложным эфиром. Реакцией такого рода является реакция аминолиза полиэфира, до сих пор в литературе еще не описанная. Эта реакция интересна не только как один из процессов, характеризующих химические свойства полиэфиров, но и как путь, могущий привести к получению полиамидоэфиров и полиамидов. Поэтому мы занялись исследованием этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным полиэфиром явился продукт, полученный поликонденсацией этиленгликоля с диметиловым эфиром себациновой кислоты в присутствии 0,25% гидрата окиси лития. Полученный полиэфир плавился при температуре 70—73° и имел молекулярный вес, определенный по вязкости 0,5%-ного раствора в бензоле, равный $\sim$ 9000 (удельная вязкость 0,24; $K_{экв} = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$). Реакция между полиэтиленсебацинатом и гексаметилендиамином проводилась при следующих условиях: реакционная смесь нагревалась в пробирке в атмосфере азота при 150°—0,5 *ч*, при 180°—1 *ч*, при 200° — 1 *ч*, при 220° — 1 *ч*, при 250° — 1 *ч*, затем 3 *ч* при 250° в вакууме при остаточном давлении 1—2 *мм*. По указанной методике была проведена реакция между полиэфиром и гексаметилендиамином, взятом в количестве от 10 до 100 мол. % в отношении полиэфира. У полученных продуктов были определены температуры плавления, а также вязкости их 0,5%-ных растворов в крезоле. Полученные данные приведены в табл. 1.

Полученные продукты представляют твердые непрозрачные вещества светло-желтого цвета; они хорошо растворяются в крезоле. Некоторые из них, а именно полимеры, полученные с содержанием 10 и 20 мол. % гексаметилендиамина, полностью растворимы в бензоле при нагревании. Продукты, полученные с применением гексаметилендиамина в количестве от 30 до 80%, лишь частично растворимы в горячем бензоле. Продукты, полученные с большим количеством гексаметилендиамина, в бензоле совершенно не растворимы. Продукты, полученные с применением большого количества гексаметилендиамина, представляют твердые рогоподобные вещества. Уменьшение количества гексаметилендиамина приводит к тому, что свойства этих продуктов начинают все больше и больше приближаться к свойствам исходного полиэфира.

Некоторые из полученных продуктов обработкой бензолом при нагревании разделены на 2 части: растворимую и не растворимую в бензоле.

Таблица 1

Свойства продуктов, полученных из полиэтиленсебацината в результате аминолиза гексаметилендиамином

№ по пор.	Количество исходных компонентов, в молях		Температура плавления полученного полимера, в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	Коэффициент полимеризации (X)
	полиэфира	гексаметилендиамина			
1	1	1,0	225—230	0,35	32
2	1	0,9	203—206	—	—
3	1	0,8	200—203	0,35	37
4	1	0,7	199—202	—	—
5	1	0,6	190—198	0,26	29
6	1	0,5	180—182	0,26	25
7	1	0,4	175—178	0,18	21
8	1	0,3	170—175	0,37	44
9	1	0,2	147—255	0,27	33
10	1	0,1	120—123	—	—
11	1	0,0	70—73	0,26	41

В табл. 2 приведены характеристики нефракционированных продуктов, а также характеристики растворимых и не растворимых в бензоле фракций.

Как видно из табл. 2, с уменьшением содержания гексаметилендиамина уменьшается количество не растворимой в бензоле части. Продукты со средним содержанием гексаметилендиамина состоят из двух частей: не растворимой в бензоле и растворимой в бензоле, имеющих различное содержание азота.

Таблица 2

Экстрагирование бензолом некоторых из полученных продуктов

№ по пор.	Количество гексаметилендиамина, в мол. %	Нефракц. продукт			Продукты, полученные после экстракции			
		т. пл., в °С	содержание азота, в %		не раств. в бензоле остаток		растворимая в бензоле часть	
			найдено	вычислено	т. пл., в °С	содержание азота, в %	т. пл., в °С	содержание азота, в %
1	100	225—230	9,30	9,92	225—230	9,35	—	—
2	40	175—178	3,74	4,23	184—190	3,60	70—73	0,0
3	20	147—155	2,27	2,16	—	—	130—135	2,97
4	10	120—123	1,51	1,09	—	—	106—118	1,05

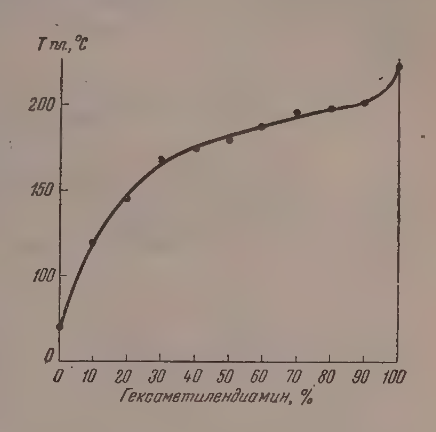
Обсуждение полученных результатов

Реакция взаимодействия полиэфира с гексаметилендиамином представляет собой один из случаев реакции аминолиза, протекающей при эквивалентных соотношениях исходных веществ по следующему уравнению:

$$HO(CH_2)_2O[CO(CH_2)_8COO(CH_2)_2O-]_xH + (x+1)H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow H_2N(CH_2)_6NH-$$
$$-[-CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH-]_x-H + (x+1)HO(CH_2)_2OH$$

Таким образом, при соотношении 1 *мол* гексаметилендиамина на один основной моль полиэфира в результате реакции должен образоваться гексаметиленсебацинамид, что и имеет место на самом деле. Таким образом, эта

реакция является новым способом получения полиамидов. При проведении реакции с меньшими количествами гексаметилендиамина конечные продукты ее — полиамидоэфиры, свойства которых изменяются в зависимости от количества гексаметилендиамина, взятого в реакцию, как можно видеть из результатов, полученных при исследовании продуктов. При этой реакции выделяется этиленгликоль, который благодаря своей летучести легко удаляется из сферы реакции. При изменении количества гексаметилендиамина, взятого в реакцию, наблюдается изменение температуры плавления получающихся продуктов, как это показано на графике.



Как видно из фигуры, имеет место плавное изменение температуры плавления с увеличением количества гексаметилендиамина, взятого в реакцию. Особенно резкое повышение температур плавления происходит вначале при малых количествах гексаметилендиамина. В средней части графика температуры плавления растут довольно медленно, даже при значительном увеличении количества гексаметилендиамина, взятого в реакцию.

В результате реакции образуются полиамидоэфиры, образование которых для случая реакции между 0,5 *мол* гексаметилендиамина и 1 *мол* полиэфира может быть выражено следующей схемой:

$$[-CO(CH_2)_8COO(CH_2)_2O-]_x + {}^1/_2xH_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [-CO(CH_2)_8COO(CH_2)_2OCO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH-]_{x/2} + {}^1/_2x\,HO(CH_2)_2OH\,.$$

Рассматриваемая реакция представляет аминолиз полиэфира под действием гексаметилендиамина. Элементарной реакцией будет являться разрыв сложноэфирной связи аминогруппой:

$$\cdots - O(CH_2)_2O - CO(CH_2)_8CO - \cdots + H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \cdots - O(CH_2)_2OH + H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO - \cdots$$

В зависимости от количества взятого в реакцию гексаметилендиамина разрывается большее или меньшее количество сложноэфирных связей. Трудно предположить, что молекула гексаметилендиамина вытесняет сразу целую молекулу этиленгликоля, занимая ее место. Очевидно, более вероятным является образование большего или меньшего количества осколков, имеющих на концах гидроксильные или аминные группы. Эти осколки вслед за тем будут реагировать друг с другом далее, образуя конечную макромолекулу

$$\cdots - CO(CH_2)_8CO - O(CH_2)_2OH + H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO - \cdots \rightarrow$$
$$\rightarrow \cdots - CO(CH_2)_8CO - NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO - \cdots + HO(CH_2)OH.$$

Ясно, что молекулярный вес образующегося полиамидоэфира или полиамида зависит в основном от условий проведения последней стадии реакции и не связан непосредственно с молекулярным весом исходного полиэфира. Это положение находит подтверждение в изменении коэффициентов полимеризации продуктов реакции, которые приведены в последней графе табл. 1. В изменении коэффициентов полимеризации нет никакой закономерности, и они изменяются вне зависимости от количества взятого диамина.

ВЫВОДЫ

Исследована реакция аминолиза полиэтиленсебацината с гексаметилендиамином и найдено, что в результате происходит замена остатков этиленгликоля на остатки гексаметилендиамина с образованием полиамидоэфиров или полиамидов в зависимости от соотношения исходных веществ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 459.
2. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 379.
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 756.
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 334.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

В. В. КОРШАК, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ и Е. С. КРОНГАУЗ

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 7. О ТЕПЛОВОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИДА

Резкое расширение областей применения высокополимеров в последние годы вызвало необходимость изучения их поведения в различных условиях использования и хранения, в том числе и явлений старения. Чрезвычайно важным для оценки эксплуатационных качеств полимера является понимание процессов, протекающих при старении полимера, и факторов, вызывающих старение, так как для различных полимеров и причины и следствия старения различны.

Старение полимеров может вызываться различными внешними факторами, как физическими (свет и разные виды излучений большой энергии, тепло, механические воздействия и т. п.), так и химическими. Каждый из этих факторов может иметь своим следствием как чисто физические изменения полимера (потеря летучих компонентов, изменение степени кристалличности, релаксационные явления и т. п.), так и химические изменения его структуры (в первую очередь разрыв химических связей с образованием свободных радикалов, вызывающих разные вторичные процессы деструкции и структурирования, протекающие с участием кислорода и без него [1]). Выяснение этого вопроса позволило бы лучше предсказывать поведение материалов в эксплуатационных условиях и находить пути защиты полимеров от старения.

В связи с огромным разнообразием явлений старения [2, 3] представлялось целесообразным исследовать более подробно один из простейших случаев старения — тепловое старение.

В качестве объекта исследования был выбран представитель класса полиамидов — полигексаметиленадипинамид. Естественно, что первым вопросом, подлежавшим изучению, было влияние нагревания расплавленного полиамида на его молекулярный вес. Этот вопрос представляет интерес, так как известно из литературы, что полиамиды при повышенных температурах деструктируются с выделением низкомолекулярных продуктов [4, 5], а также в определенных условиях способны к реакциям межцепного обмена [6—10].

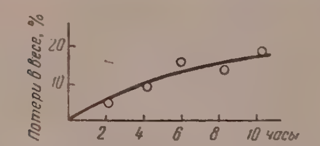
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Применявшиеся в настоящем исследовании полиамиды представляли собой продукты поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином, различающиеся по молекулярному весу. Всего изучению подвергались 3 образца: технический образец с молекулярным весом 18 000 (стабилизированный уксусной кислотой) и два нестабилизированных образца с молекулярным весом 35 000 и 55 000, полученные специально для этой цели в лаборатории по следующей методике: соль АГ (адипиновой кислоты и гек-

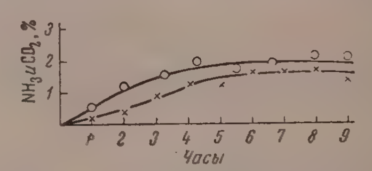
---

* В работе принимала участие ст. лаборант В. Е. Шеина.

саметилендиамина), предварительно перекристаллизованную из 80%-ного этилового спирта и имеющую т. пл. 191,5°, помещали в стеклянную ампулу, которую после многократной промывки чистым азотом запаивали под вакуумом. Ампулу нагревали на масляной бане при температуре 270—275° в течение 3 *ч*. После охлаждения содержимое ампулы переносили в реакционную пробирку и нагревание продолжали в токе азота при 275° 2 *ч* без вакуума и не менее 6 *ч* в вакууме. Полиамид с молекулярным весом 35 000 был получен при нагревании в вакууме в продолжение 6 *ч*, с молекулярным весом 55 000 — при нагревании в вакууме в течение 8 *ч*.



Фиг. 1. Зависимость потери веса полиамида от длительности нагревания при 300°



Фиг. 2. Зависимость количества CO_2 и NH_3 (или аминов), выделяющихся из полиамида при 300°, от длительности нагревания

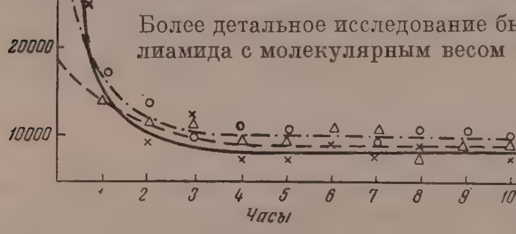
Все три образца полиамида были подвергнуты нагреванию в токе азота выше температуры плавления. При этом выяснялось влияние нагревания на одинаковые по составу и строению полиамиды различного молекулярного веса. Нагревание проводили в стеклянной пробирке (в которую помещали 5 *г* полиамида), опущенной в сплав Вуда и нагреваемой до необходимой температуры в токе азота. Время нагревания изменялось от 0,5 до 12 *ч*. Выходящий из пробирки азот проходил через систему поглотителей для улавливания выделяющихся при нагревании газов.

Для улавливания газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании полиамида, применяли 0,1 *N* раствор соляной кислоты и 50%-ный раствор едкого кали, при помощи которых предполагали связать выделяющиеся CO_2, NH_3 и амины.

Изменения, наступившие в полиамиде в результате нагревания, определяли измерением вязкости (0,5%) растворов образцов полиамида в *m*-крезоле до и после нагревания, а также по изменению веса исходного образца (загрузки). Молекулярный вес *M* полиамида вычисляли [11] по формуле

$$\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right) = 0{,}522 \cdot 10^{-6} M^{1{,}26}, \quad \text{где } c = 5 \text{ г/л}.$$

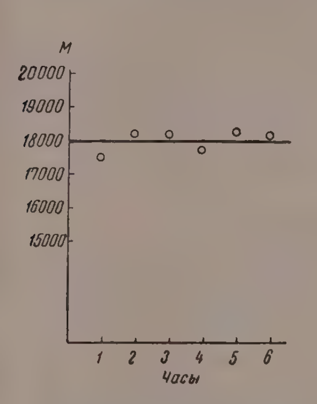
Более детальное исследование было проведено на образце полиамида с молекулярным весом 18 000.



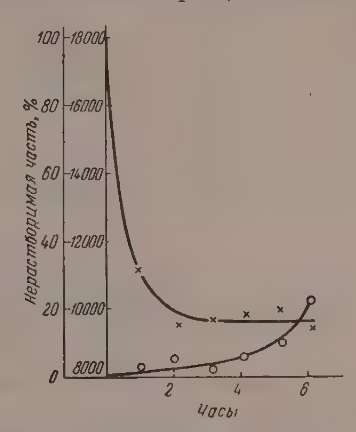
Фиг. 3. Зависимость молекулярного веса полиамида от длительности нагревания при 300° (в токе азота). Начальный молекулярный вес: × — 55 000; ○ — 35 000; Δ — 18 000

На фиг. 1 изображена зависимость потери в весе образца полиамида от длительности нагревания при 300±5°. На фиг. 2 даны зависимости от времени нагревания количеств CO_2 и NH_3 (или аминов), выделяющихся при нагревании образца полиамида с молекулярным весом 18000. Изменение молекулярного веса трех образцов полиамида в процессе нагревания при 300± 5° в токе азота можно проследить на фиг. 3.

Как видно из фиг. 3, в результате 4-часового нагревания трех образцов с различным молекулярным весом устанавливается постоянный молекулярный вес, равный для всех трех образцов (~9000). Установление определенного молекулярного веса также подтверждено аналогичными опытами при 270 ± 5 ° в токе азота на образце полиамида с молекулярным весом 18 000. Результаты этих измерений даны на фиг. 4. Интересно отметить, что различие концевых групп исследованных образцов не повлияло на



Фиг. 4. Зависимость молекулярного веса полиамида (начальный молекулярный вес 18 000) от длительности нагревания при 270° (в токе азота)



Фиг. 5. Зависимость содержания нерастворимой части и молекулярного веса растворимой части полиамида от длительности нагревания при 300° в токе воздуха: ○ — нерастворимая часть в процентах; × — молекулярный вес растворимой части

величину установившегося после нагревания молекулярного веса. Однако эта величина зависит от температуры, при которой устанавливалось равновесие. Было отмечено, что нагревание полиамида при 330±5°, наряду с уменьшением молекулярного веса растворимой части, приводит к образованию не растворимого в крезоле вещества, количество которого возрастает по мере увеличения продолжительности нагревания (через 6 *ч* нагревания нерастворимая часть составляла 97%).

Образец полиамида с молекулярным весом 18 000 был также подвергнут нагреванию в токе воздуха, просасываемого через нагретый до 300± ±5° полимер со скоростью 1 пузырек воздуха в секунду. При этом также наблюдалось образование не растворимой в крезоле части, увеличивающейся по мере продолжительности нагревания, и падение молекулярного веса растворимой части (фиг. 5).

Обсуждение результатов опытов

Рассмотрение фиг. 3 показывает, что при изотермическом нагревании с течением времени происходит падение молекулярного веса и устанавливается совершенно определенное его значение (при 300° ~ 9000) независимо от молекулярного веса и концевых групп исходного полимера. Следовательно, наряду с термической деструкцией в инертной среде в полиамиде одновременно протекают процессы роста цепи. Однако в начале нагревания явно преобладает деструкция. Процесс деструкций может, в принципе, идти по концам полимерной цепи, а также в любой средней ее точке. Поскольку в нашем случае падение молекулярного веса происходит независимо от типа концевых групп и протекает более резко у высокомолекулярного полиамида, то легко понять, что акты деструкции происходят

Таблица 1

Количество деструктир. агента	Расчетные данные *				
	степень полимеризации			$\frac{X_2}{X_1}$	$\frac{X_3}{X_1}$
	X_1 (нач. м. в. 18 000)	X_2 (нач. м. в. 35 000)	X_3 (нач. м. в. 55 000)		
0,0	80	155	245	1,94	3,06
1,0	44,7	61,0	71,2	1,36	1,59
2,0	31,0	38,0	41,7	1,22	1,35
3,0	23,8	27,6	29,4	1,16	1,23
4,0	19,3	21,6	22,8	1,12	1,18
6,0	13,9	15,1	15,6	1,09	1,12
8,0	10,9	11,6	11,9	1,06	1,09

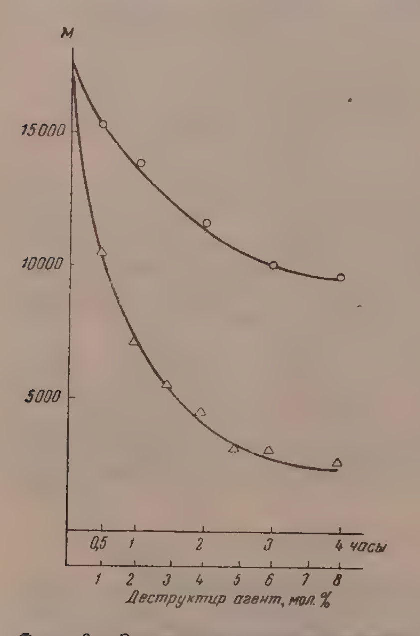
* Вычисления проводились по формуле:

$$X = \frac{X_0}{(X_0 - 1)\, q/100 + 1},$$

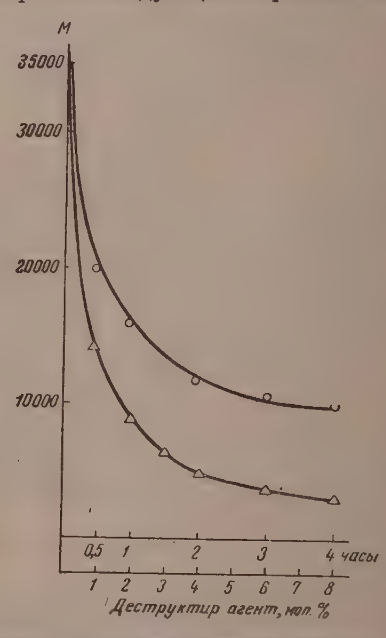
где X — коэффициент полимеризации после деструкции; X_0 — исходный коэффициент полимеризации; q — количество деструктирующего агента в молярных процентах; $X_0 - 1$ — число связей в молекуле исходного полимера, способных деструктироваться.

не только на концах, но и в любых местах цепи, вероятно по любой амидной связи.

Эти соображения можно проиллюстрировать следующим образом. Как



Фиг. 6. Экспериментальная зависимость молекулярного веса полиамида (нач. мол. вес 18 000) от времени нагревания при 300° в токе азота (○) и теоретическая зависимость молекулярного веса от количества добавленного деструктирующего агента (Δ)

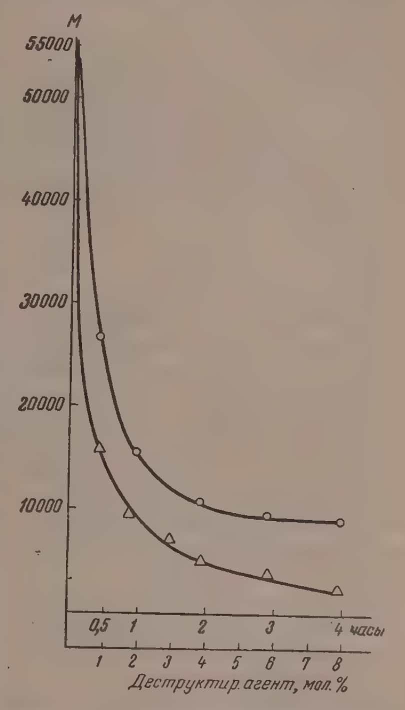


Фиг. 7. Экспериментальная зависимость молекулярного веса полиамида (нач. мол. вес 35 000) от времени нагревания при 300° в токе азота (○) и теоретическая зависимость молекулярного веса от количества добавленного деструктирующего агента (Δ)

известно [12], при введении определенного количества деструктирующего агента происходит уменьшение молекулярных весов полиамидов различ-

ной степени полимеризации (табл. 1). В нашем случае количество актов деструкции определяется длительностью нагревания (табл. 2). Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2 и на фиг. 6—8, ясно показывает, что полученный нами экспериментально ход изменения молекулярных весов полиамида при нагревании сначала по общему характеру соответствует ходу деструкции, рассчитанному по формуле, приведенной Коршаком [12], но отличается от него тем, что с течением времени нагревания падение молекулярных весов останавливается. Выравнивание значений молекулярных весов показывает, что в нашем случае деструкция молекул полиамида протекает независимо от их молекулярного веса, т. е. независимо от числа и характера конечных групп.

Такой процесс распада идет более отчетливо только в начальной стадии, когда молекулярные веса высоки; с течением времени он искажается все возрастающим влиянием процессов структурирования, вследствие чего молекулярный вес устанавливается постоянным, несмотря на продолжающееся деструктирующее воздействие температуры. В случае нагревания полиамида при 330° процесс структурирования преобладает над деструкцией, что приводит к образованию нерастворимого полимера.



Фиг. 8. Экспериментальная зависимость молекулярного веса полиамида (нач. мол. вес 55 000) от времени нагревания при 300° в токе азота (○) и теоретическая зависимость молекулярного веса от количества добавленного деструктирующего агента (Δ)

Следовательно, во второй стадии, когда равновесие уже установилось, в полиамиде протекают уравновешивающие друг друга процессы распада цепных молекул в произвольном звене и соединения сталкивающихся различных отдельных молекул в одну молекулу. Таким образом, приведенные выше результаты по изменению молекулярных весов полиамидов при нагревании еще раз подтверждают протекание в этих полимерах деструктивных и обменных межцепных реакций, приводящих в данных температурных условиях к установлению подвижного равновесия.

Таблица 2

Время нагревания при 300°, в часах	Экспериментальные данные: степень полимеризации			$\frac{X_2}{X_1}$	$\frac{X_3}{X_1}$
	X_1 (нач. м. в. 18 000)	X_2 (нач. м. в. 35 000)	X_3 (нач. м. в. 55 000)		
0,0	80	155	245	1,94	3,02
0,5	66	88	115	1,33	1,73
1,0	60	71	66,5	1,19	1,11
—	—	—	—		—
2,0	51	53	46	1,05	0,91
3	44	46	42	1,05	0,95
4	42	44	40	1,05	0,95

Помимо описанных выше процессов при нагревании полиамидов протекают также и другие необратимые химические изменения, приводящие к образованию разветвленных и пространственных структур. Это проявляется во время нагревания при более высоких температурах (330°), когда даже в инертной среде возникает нерастворимая фракция, а также при очень длительных нагреваниях при 270°.

В связи с изложенным требуется дальнейшее исследование конкретного механизма всех этих процессов, а также возможности их протекания в твердой фазе, т. е. в волокнах, пленках или массивных изделиях. Весьма существенным для исследования старения полиамидных материалов явилось бы изучение изменений молекулярных весов в твердых полиамидах под влиянием механических воздействий, а также комбинированных воздействий деформации, света и тепла, как в инертных средах, так и в присутствии кислорода, оказывающего значительное структурирующее действие (фиг. 5).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние нагревания в инертной среде на величину молекулярного веса полигексаметиленадипинамида и показано, что в расплавленном полиамиде такого типа, независимо от его исходной степени полимеризации, устанавливается определенный молекулярный вес, величина которого зависит от температуры, при которой нагревался полиамид.

2. Природа концевых групп полиамида, по-видимому, не влияет на установление равновесного значения молекулярного веса при нагревании в инертной среде.

3. Подчеркнута роль деструктивно-рекомбинационных равновесий, в частности, обменных межцепных реакций, в установлении равновесного значения молекулярного веса полиамида в указанных условиях.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Усп. хим. 24, 842 (1955).
2. Г. Слонимский, В. Каргин, Г. Буйко и др., ДАН 93, 523 (1953)
3. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ДАН 105, 751 (1955).
4. B. Achhammer, F. Reinhardt, J. Appl. Chem. 1, 301 (1051).
5. T. Hasselstrom, H. Coles, C. E. Balmer, Text. Res. J. 22, 742 (1952).
6. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944).
7. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ДАН 48, 36 (1945).
8. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
9. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М. —Л. 1949, стр. 22,
10. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
11. В. В. Коршак и С. А. Павлова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1107,
12. В. В. Коршак, ДАН 64, 525 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 2

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Г. М. ПОГОСЯН

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-АЛКОКСИСТИРОЛОВ

Выяснение связи между строением высокомолекулярных соединений и их свойствами является одной из основных задач химии высокомолекулярных соединений, и в этом направлении проводится большое число исследований. Одной из характеристик высокомолекулярных соединений является их температура стеклования, однако до настоящего времени определение этой константы не проводится единообразно, и результаты, полученные разными исследователями, трудно сопоставлять между собой.

Влияние величины алкильного заместителя, находящегося в пара-положении к винильной группе, на температуру стеклования полимеров 4-н. алкилстиролов было изучено Овербергером с сотрудниками [1]. Эти исследователи нашли, что про мере увеличения длины алкильного заместителя температура стеклования полимера понижается и достигает минимального значения в том случае, когда алкильная цепь содержит 10 атомов углерода; дальнейшее увеличение алкильного радикала приводит к повышению температуры стеклования. Авторы не дают объяснения этому явлению; по нашему мнению, повышение температуры стеклования с увеличением алкильного радикала (более C_{10}) является следствием кристаллизации за счет таких длинных алкильных радикалов. Аналогичная картина наблюдалась при определении влияния величины н.алкильного радикала на температуру хрупкости полимеров н. алкильных эфиров акриловой и метакриловой кислот [2, 3], причем в случае полимеров эфиров акриловой кислоты минимальное значение температуры хрупкости найдено для C_8, а в случае полимеров метакриловой кислоты — для C_{12}.

Нам казалось интересным выяснение влияния величины алкоксильного заместителя, находящегося в пара-положении к винильной группе, на температуру стеклования полимеров 4-алкоксистиролов, так как введение атома кислорода между ароматическим ядром и алкильным радикалом должно сказаться на свойствах полимера, в том числе и на температуре стеклования. С этой целью нами был предпринят синтез ряда 4-алкоксистиролов, проведена их полимеризация и определена температура стеклования переосажденных полимеров. Определение температуры стеклования переосажденных полимеров является более точным, чем определение температуры стеклования образца блочного полимера, так как последний может содержать в тех или иных количествах непрореагировавший мономер и примеси, содержавшиеся в исходном мономере; непрореагировавший мономер и примеси к нему будут пластифицировать полученный полимер, что повлечет за собой понижение температуры стеклования. Определение температуры стеклования проводилось в приборе, сконструированном Цетлиным с сотрудниками [4], позволяющем определять температуру стеклования порошкообразных высокомолекулярных веществ *.

---

* Авторы выражают благодарность Б. Л. Цетлину за определения температур стеклования полимеров 4-алкоксистиролов.

4-Алкоксистиролы были синтезированы по схеме:

$$HO\text{-}C_6H_4\text{-}Br \xrightarrow{RX} RO\text{-}C_6H_4\text{-}Br \xrightarrow{Mg} RO\text{-}C_6H_4\text{-}MgBr \xrightarrow{CH_2CH_2O} RO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} RO\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH_2$$

Полимеризацию 4-алкоксистиролов проводили в присутствии 0,75 мол. % перекиси бензола при 40—120°; нагревание продолжали до образования твердого блока или очень вязкой жидкости. Переосаждение полимера вели медленным внесением 2%-ного раствора полимера в бензоле или дихлорэтане в метиловый спирт при перемешивании; переосажденный полимер сушили до постоянного веса при 50°. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

4-Алкоксистиролы

Стирол	Выход, в % от теорет.	Т. кип., в °C (*p* в *мм* ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Температура стеклования, в °C
4-Метоксистирол	46,5	85—87 (12)	1,0038	1,5618	89
4-Этоксистирол	45,0	99—100 (11)	0,9940	1,5475	86
4-н. Пропоксистирол	41,3	110—111 (13)	0,9710	1,5422	70
4-н. Бутоксистирол	48,5	129—130 (14) 156—157 (45)	0,9533	1,5354	47
4-Изоамилоксистирол	29,0	161—163 (45)	0,9800	1,5252	57

Из таблицы видно, что температура стеклования полимеров в ряду 4-н. алкоксистиролов понижается с увеличением длины алифатического радикала, входящего в алкоксигруппу. Рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные полимеры 4-алкоксистиролов являются аморфными*. Сравнение с температурами стеклования полимеров 4-н. алкилстиролов [1] показало, что в случае 4-н. алкоксистиролов температура стеклования полимеров выше при равном числе атомов углерода в заместителе, находящемся в пара-положении к винильной группе. Так, температуры стеклования полимеров 4-этилстирола и 4-этоксистирола равны 27 и 86°, а полимеров 4-н. бутилстирола и 4-н. бутоксистирола 6 и 47° соответственно. Совершенно очевидно, что более высокая температура стеклования полимеров 4-н. алкоксистиролов обусловлена наличием атома кислорода между ароматическим ядром и алкильным радикалом. Можно предположить, что благодаря наличию атома кислорода могут образоваться водородные связи (за счет атомов водорода ароматического ядра) между молекулами полимера, что должно привести к более плотной упаковке полимерных цепей и в силу этого — к повышению температуры стеклования полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Метоксистирол

4-Метоксибромбензол. а) Получение 4-метоксибромбензола из анизола [5]. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 108 *г* анизола и 108 *г* ледяной уксусной кислоты и при охлаждении смесью льда и соли приливали по каплям 160 *г* брома.

* Рентгеноструктурный анализ полимеров выполнен в лаборатории рентгеноструктурного анализа Ю. Т. Стручковым, которому мы выражаем искреннюю благодарность.

Когда выделение бромистого водорода стало незначительным, реакционную смесь выливали в воду, отделяли органический слой, промывали 2—3 раза водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли, собирая фракцию с т. кип. 216—223°; при повторной перегонке под уменьшенным давлением 4-метоксибромбензол перегонялся при 100—102° (12 *мм*); выход 103 *г*, или 55% от теорет.

б) Получение из 4-бромфенола. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 173 *г* 4-бромфенола и прибавляли раствор 56 *г* едкого кали в 200 *мл* спирта. После растворения 4-бромфенола добавляли 170,4 *г* йодистого метила и затем нагревали на водяной бане при перемешивании 6—8 *ч* так, чтобы смесь слабо кипела. Заменяли обратный холодильник прямым и, не прекращая перемешивания, отгоняли спирт. К остатку прибавляли небольшое количество воды и отделяли органический слой. Водный слой 2 раза экстрагировали эфиром, эфирные экстракты присоединяли к органическому слою, промывали 50 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, сушили хлористым кальцием, отгоняли эфир и перегонкой выделяли 158 *г* 4-метоксибромбензола с т. кип. 220—223°; выход 84,5%.

β-(4-Метоксифенил)этиловый спирт. Из 187 *г* 4-метоксибромбензола и 24 *г* магния (в виде стружек) в 450 *мл* абсолютного эфира получали магнийорганическое соединение. При охлаждении смесью льда и соли прибавляли по каплям охлажденный раствор 52 *г* окиси этилена в 150 *мл* эфира, прекращали охлаждение и содержимое колбы кипятили 1 *ч*. Магнийорганическое соединение разлагали 3—5%-ным раствором уксусной кислоты или насыщенным раствором хлористого аммония, отделяли эфирный слой, промывали 2—3 раза водой, сушили сернокислым магнием или сернокислым натрием, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Собирали фракцию с т. кип. 157—159° (19 *мм*); т. пл. 22—23°; выход 82 *г*, или 54%.

Фенилуретан, т. пл. 123—124° (из спирта)

Найдено %: C 70,35; 70,47; H 6,71; 6,51; N 5,12; 5,21
$C_{16}H_{17}NO_3$. Вычислено %: C 70,83; H 6,31; N 5,16

4-Метоксистирол. В колбу Кляйзена помещали 36,4 *г* едкого кали, 2 *г* гидрохинона и 76 *г* β-(4-метоксифенил)этилового спирта и содержимое колбы нагревали в бане со сплавом Вуда, нагретым до 220—230°, при давлении 10—15 *мм*. Продукты реакции конденсировали в холодильнике, к конденсату прибавляли 100 *мл* эфира и эфирный раствор 3 раза промывали 10%-ным раствором едкого натра и затем водой до нейтральной реакции. Тщательно отделяли воду, сушили эфирный раствор хлористым кальцием, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 85—87° (12 *мм*); выход 31,2 *г*, или 46,5%.

4-Этоксистирол

4-Этоксибромбензол получен так же, как 4-метоксибромбензол. Из 122 *г* фенетола и 160 *г* брома в 122 *г* ледяной уксусной кислоты получено 116,6 *г* 4-этоксибромбензола с т. кип. 227—233° или 100—103° (5 *мм*); выход 58%. Из 173 *г* 4-бромфенола, 56 *г* едкого кали и 130,8 *г* бромистого этила в 200 *мл* спирта получали 181 *г* 2-этоксибромбензола с т. кип. 224—225°; выход 81%.

β-(4-Этоксифенил)этиловый спирт получен так же, как β-(4-метоксифенил) этиловый спирт из 201 *г* 4-этоксибромбензола, 24 *г* магния и 52 *г* окиси этилена; выход 77,2 *г* или 46,5%; т. кип. 175—180° (30 *мм*); т. пл. 39—40°.

4-Этоксистирол получен дегидратацией 83 *г* β-(4-этоксифенил) этилового спирта при помощи 36,5 *г* едкого кали в присутствии 2 *г* гидрохинона. Выход 4-этоксистирола с т. кип. 99—100° (11 *мм*) 33,3 *г*, или 45%.

4-н.Пропоксистирол

н.Пропоксибензол [5]. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 94 *г* фенола и раствор 56 *г* едкого кали в 200 *мл* спирта. После того как фенол растворится, прибавляли 135,3 *г* бромистого н. пропила и нагревали на водяной бане при перемешивании в течение 5—6 *ч* так, чтобы смесь слабо кипела. Заменяли обратный холодильник на прямой и при перемешивании отгоняли этиловый спирт. К остатку прибавляли небольшое количество воды и отделяли органический слой. Водный слой 2 раза экстрагировали эфиром, присоединяли эфирные растворы к органическому слою, промывали 50 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, сушили хлористым кальцием и отгоняли эфир. Из остатка выделили перегонкой н. пропоксибензол с т. кип. 187—190°; выход 123,7 *г*, или 90,9%.

4-н.Пропоксибромбензол получен так же, как 4-метоксибромбензол. Бромированием 136 *г* н. пропоксибензола в 136 *г* ледяной уксусной кислоты при помощи 160 *г* брома получено 124,7 *г*, или 58% 4-н. пропоксибромбензола с т. кип. 238—240°, или 117—120 (13 *мм*). Из 173 *г* 4-бромфенола, 56 *г* едкого кали и 135,3 *г* бромистого н. пропила в 200 *мл* спирта получено 189,2 *г* 4-н. пропоксибромбензола; выход 88%.

β-(4-н.Пропоксифенил)этиловый спирт получен так же, как β-(4-метоксифенил) этиловый спирт. Из 215 *г* 4-н. пропоксибромбензола, 24 *г* магния и 52 *г* окиси этилена получено 85,6 *г* β-(4-н. пропоксифенил) этилового спирта с т. кип. 157—160° (11 *мм*); т. пл. 38—39°; выход 47%.

Фенилуретан, т. пл. 105—106° (из спирта)

Найдено %: C 72,08; 72,12; H 7,06; 7,03; N 4,93; 4,71
$C_{18}H_{21}NO_3$. Вычислено %: C 72,55; H 7,10; N 4,67

4-н.Пропоксистирол получен так же, как 4-метоксистирол дегидратацией 84,6 *г* β-(4-н. пропоксифенил) этилового спирта при помощи 37,5 *г* едкого кали в присутствии 1 *г* гидрохинона; выход 4-н. пропоксистирола 31,4 *г*, или 41,3%; т. кип. 110—111° (13 *мм*).

4-н.Бутоксистирол

н.Бутоксибензол получен так же, как пропоксибензол. Из 94 *г* фенола, 56 *г* едкого кали и 137 *г* бромистого н. бутила в 200 *мл* спирта синтезировано 136,5 *г* н. бутоксибензола с т. кип. 207—210°; выход 91%.

4-н.Бутоксибромбензол получен так же, как 4-метоксибромбензол. Бромированием 150 *г* н. бутоксибензола в 150 *г* ледяной уксусной кислоты при помощи 160 *г* брома получено 103,5 *г* 4-н. бутоксибромбензола с т. кип. 258—260°, или 127—130° (9 *мм*); выход 45,2%. Из 173 *г* 4-бромфенола, 56 *г* едкого кали и 137 *г* бромистого н. бутила в 200 *мл* спирта получено 192,4 *г* 4-н.бутоксибромбензола; выход 84%.

β-(4-н.Бутоксифенил) этиловый спирт получен так же, как β-(4-метоксифенил) этиловый спирт. Из 229 *г* 4-н. бутоксибромбензола, 24 *г* магния и 52 *г* окиси этилена получено 84,4 *г* β-(4-н. бутоксифенил) этилового спирта с т. кип. 174—176° (16—17 *мм*); т. пл. 32—33°; выход 43,5%.

Фенилуретан, т. пл. 98—99° (из спирта)

Найдено %: C 73,22; 73,15; H 7,52; 7,46; N 4,34; 4,23
$C_{19}H_{23}NO_3$. Вычислено %: C 72,81; H 7,39; N 4,49

4-н.Бутоксистирол получен так же, как 4-метоксистирол дегидратацией 48,5 *г* β-(4-н. бутоксифенил) этилового спирта при помощи 18,2 *г* едкого кали в присутствии 1 *г* гидрохинона; выход 4-н. бутоксистирола 21,4 *г*, или 48,5%; т. кип. 129—130° (14 *мм*).

4-Изоамилоксистирол

Изоамилоксибензол получен так же, как пропоксибензол. Из 94 *г* фенола, 56 *г* едкого кали и 151 *г* бромистого изоамила в 200 *мл* спирта получено 153,3 *г* изоамилоксибензола с т. кип. 221—225°; выход 93,5%.

4-Изоамилоксибромбензол получен так же, как 4-метоксибромбензол. Бромированием 164 *г* изоамилоксибензола при помощи 160 *г* брома в 164 *мл* ледяной уксусной кислоты получено 102 *г* 4-изоамилоксибромбензола с т. кип. 148—150° (20 *мм*); выход 42%. Из 173 *г* 4-бромфенола, 56 *г* едкого кали и 151 *г* бромистого изоамила в 200 *мл* спирта получено 183,7 *г* 4-изоамилоксибромбензола; выход 75,6%.

β-(4-Изоамилоксифенил)этиловый спирт получен так же, как β-(4-метоксифенил) этиловый спирт. Из 243 *г* 4-изоамилоксибромбензола, 24 *г* магния и 52 *г* окиси этилена получено 60,8 *г* β-(4-изоамилоксифенил)этилового спирта с т. кип. 175—176° (15 *мм*), т. пл. 36—37°, выход 32%.

Фенилуретан, т. пл. 91—92° (из спирта)

	Найдено %:	C 72,85; 72,81;	H 7,59; 7,63;	N 4,04; 4,17
$C_{20}H_{25}NO_3$.	Вычислено %:	C 73,36;	H 7,69;	N 4,27

4-Изоамилоксистирол получен так же, как 4-метоксистирол дегидратацией 52 *г* β-(4-изоамилоксифенил)этилового спирта при помощи 18,2 *г* едкого кали в присутствии 1 *г* гидрохинона; выход 4-изоамилоксистирола 13,7 *г*, или 29%; т. кип. 161—163° (45 *мм*).

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано пять 4-алкосистиролов, из которых 4-н. пропоксистирол, 4-н.бутоксистирол и 4-изоамилоксистирол получены впервые.

2. Показано, что температура стеклования полимеров 4-н. алкоксистиролов понижается с увеличением длины радикала в алкоксигруппе и что введение атома кислорода между алкильным радикалом и ароматическим ядром повышает температуру стеклования полимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
8.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Overberger, C. Frazier, J. Mandelman, H. F. Smith, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3326 (1953).
2. C. E. Rehberg, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1203 (1944).
3. C. E. Rehberg, C. H. Fisher, Ind. Eng. Chem. **40**, 1426 (1948).
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Кочкин, Зав. лаб. **22**, 352 (1956).
5. А. А. Ароян, Реакция хлорметилирования алкоксибензолов и применение полученных продуктов для синтеза антигистаминных препаратов, Кандидатская диссертация, Ереван, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

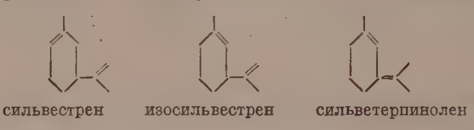
1958, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. И. БАТУЕВ, И. И. БАРДЫШЕВ и А. Д. МАТВЕЕВА

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НЕКОТОРЫХ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Исследуемые терпеновые углеводороды относятся к соединениям мета-ряда:



Они имеют следующие физические константы (табл.).

Таблица

Углеводороды	Т. кип., в °С при 20 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}		
				найдено	вычислено
Сильвестрен	70	1,4740	0,8447	45,29	для
Изосильвестрен	64	1,4733	0,8381	45,62	$C_{10}H_{16}\overline{|=}_2=45,26$
Сильветерпинолен	74 (13 *мм*)	1,5076	0,8619	47,05	

Спектры комбинационного рассеяния этих соединений были сняты на трехпризменном отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей линии 4358 Å ртутной лампы*

1. Сильвестрен $\Delta\nu$(см$^{-1}$): 168(1), 308(3), 335(3*), 365(2*), 425(4 дв), 449(4), 468(1), 494(4), 545(1), 626(8), 649(0), 675(0), 690(3*), 714(3*), 757(1), 781(5), 805(3), 824(5), 848(0), 892(6дв), 920(1), 937(6), 993(4), 1014(5*ш, дв), 1037(1), 1062(4*), 1076(2*), 1111(4ш, дв), 1149(4), 1169(0), 1208(0), 1286(3), 1317(3*), 1337(3*дв.), 1397(2), 1434(9*), 1457(5*), 1646(7), 1677(7), 2834(4*), 2877(5*), 2911(10*), 2931(3*), 2964(3**) 2984(3**), 3039(2), 3080(3ш).

2. Изосильвестрен, $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 155(4), 161(2), 183(1), 253(2), 312(2), 333(2), 368(1), 392(2), 421(2), 437(1), 470(1), 520(2), 545(2), 600(4), 611(6), 648(1), 701(4), 731(4), 772(5), 796(0); 840(5); 863(1), 887(6), 919(2), 947(6), 981(1), 1001(2), 1025(2), 1054(1), 1077(2), 1092 (4ш, дв), 1159(2), 1188(2), 1222(2), 1261(2), 1290(2), 1313(1), 1397(2*), 1411(2), 1432(6*), 1450(3*), 1647(6), 1672(3), 2834(2*), 2856(4*), 2877(3*), 2911(4*), 2934(8*), 2984(4*), 3017(1), 3044(3), 3075(4ш).

3. Сильветерпинолен, $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 169(1), 195(0), 280(1*), 300(0*), 342(2**), 357(2**), 378(5**), 423(3*), 438(3*), 475(2**), 494(2**), 518(1), 552(4), 601(6), 624(2), 747(5), 802(3), 837(3), 855(0), 877(5), 907(2), 969(7), 1009(3дв), 1043(3), 1067(5), 1112(7), 1148(2), 1178(8), 1204(7), 1257(3), 1283(9), 1225(4ш), 1349(2р), 1375(8), 1430(6*), 1450(8*ш), 1570(1), 1611(1), 1645(10*ш), 1664(1*), 1714(1), 2725(2), 2829(4*), 2856(6*), 2870(6*), 2908(10*), 2926(6*), 2964(4*), 2991(2*), 3043(4), 3085(2).

Относительное положение и характер двух двойных связей в исследуемых соединениях весьма отчетливо прослеживаются в приведенных оптических данных.

В сильвестрене две двойные связи значительно удалены друг от друга и можно ожидать, что они не взаимодействуют между собой, т. е. независимы. В таком случае одну из них можно рассматривать как частоту метил-1-циклогексена-1, другую — как частоту

* Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия; р — резкая линия; дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.

асимметрично дизамещенного этилена. В метил-1-циклогексене-1 частота двойной связи повышена до 1675 *см*$^{-1}$ сравнительно с частотой двойной связи 1650 *см*$^{-1}$ — в циклогексене. На этом повышенном уровне частота двойной связи кольца находится и в сильвестрене — 1677 *см*$^{-1}$. В этилене частота двойной связи составляет 1621 *см*$^{-1}$, а в асимметрично диалкилзамещенных этиленах она повышается примерно до 1650 *см*$^{-1}$. У сильвестрена она находится на этом повышенном уровне и составляет 1646 *см*$^{-1}$. Таким образом, в сильвестрене две двойные связи, будучи удалены друг от друга на сравнительно большое расстояние, действительно не влияют на уровень колебательных частот друг друга, не обусловливают какие-либо резкие в них сдвиги, т. е. являются независимыми.

В изосильвестрене двойные связи на одно С—С-звено ближе друг к другу, чем в сильвестрене: в последнем этиленовый заместитель находится в β-положении, а в изосильвестрене — в α-положении по отношению к двойной связи кольца. Но известна закономерность в отношении такого рода дизамещенных циклических углеводородов с одной двойной связью в кольце: частота последней у β-замещенных несколько выше, чем у α-замещенных [1]. Эта закономерность подтверждается и в отношении сильвестрена и изосильвестрена: у первого она действительно несколько выше (1675 *см*$^{-1}$), чем у второго (1672 *см*$^{-1}$). Частота второй двойной связи составляет 1647 *см*$^{-1}$. Расстояние между частотами двойных связей несколько у́же (25 *см*$^{-1}$), чем в сильвестрене (31 *см*$^{-1}$), но все же значительно; интенсивности этих частот сравнительно невелики. Все это указывает на то, что о существенном взаимодействии двойных связей в изосильвестрене говорить не приходится.

В сильветерпинолене две двойные связи еще более сближены — они уже сопряжены, находятся в сильном взаимодействии друг с другом. То обстоятельство, что одна из двойных связей находится вне кольца, а другая — в кольце, обусловливает более сложный характер взаимодействия (сопряжения) двойных связей в сильветерпинолене, чем, например, в бутадиене-1,3, в пентадиене-1,3 и т. п.; если у последних наблюдается одна интенсивная частота двойной связи (соответственно 1638 и 1646 *см*$^{-1}$), то у сильветерпинолена в области частот двойных связей наблюдаются, кроме весьма интенсивной частоты в той же области — 1645 *см*$^{-1}$, еще четыре слабые по интенсивности частоты: 1570, 1611, 1664, 1714 *см*$^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Исследование спектров комбинационного рассеяния света показывает нарастание взаимодействия двойных связей при переходе от сильвестрена и изосильвестрена — к сильветерпинолену и на более сложный характер этого в нем взаимодействия, чем в бутадиене-1,3 и т. п. сопряженных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Chiurdoglu, A. Guillmonat, Bull. 5, 1624 (1938).
ноградов.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
Белорусский лесотехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
18.IX.1957

А. А. БАЛАНДИН, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, Е. И. ПОПОВ, Ю. И. ДЕРБЕНЦЕВ и С. Л. ВИНОГРАДОВ

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОУГЛЕРОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НАД ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Вопрос о механизме каталитической дегидратации этилового спирта много лет обсуждается в литературе. Некоторые авторы считают, что образование этилена протекает последовательно через стадию образования диэтилового эфира. Другие считают, что этилен и эфир образуются в результате двух независимых параллельных реакций. В последние годы этот вопрос вновь рассматривается в работах Балесеану и Юнгерса [1], Топчиевой и Юн-Пина [2, 3, 5], Борескова и др. [4].

Подход к решению вопроса о действительном механизме этой сложной реакции лежит в определении скоростей отдельных процессов в схеме (1):

$$C_2H_5OH \underset{w_1}{\overset{w'_1}{\rightleftarrows}} (C_2H_5)_2O \qquad (1)$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{w_2} C_2H_4 \xleftarrow{w_3} (C_2H_5)_2O$$

Для решения этого вопроса в настоящей работе проводилась дегидратация этилового спирта с добавкой диэтилового эфира, меченного радиоуглеродом C^{14}. В результате реакций, протекающих со скоростями, w_1, w_1', w_2 и w_3 (схема 1), спирт, эфир и этилен будут иметь удельную радиоактивность, равную α, β и γ соответственно, причем скорости w_1 и w_1' определяются по формулам [2].

$$w_1' = \frac{d\alpha}{d\tau} \frac{-c_1}{(\alpha-\beta)}; \qquad w_1 = \frac{d\beta}{d\tau} \cdot \frac{c_2}{(\alpha-\beta)}. \tag{2}$$

Здесь c_1 и c_2— концентрация спирта и эфира, а τ—время контакта. Поскольку далее: $dI_3/d\tau = w_2\alpha + w_3\beta$; $I_3 = \gamma c_3$;

$$dc_3 / d\tau = w_2 + w_3, \tag{3}$$

где I_3— общая активность и c_3— концентрация этилена; тогда $w_2\alpha + w_3\beta = c_3 . d\gamma/d\tau + \gamma dc_3/d\tau$, откуда нетрудно получить, что:

$$w_3 = \frac{c_3 \cdot d\gamma / d\tau + (\gamma - \alpha) dc_3 / d\tau}{\beta - \alpha}. \tag{4}$$

Пользуясь формулами (2—4) на основании экспериментальных данных, в настоящей работе были определены скорости всех процессов в схеме (1).

Дегидратация этилового спирта исследовалась нами в проточной установке [7] с 2,8 *г* катализатора (активная окись алюминия (А—2) с размером гранул от 0,5 до 1 *мм*). Продукты реакции собирались в приемнике, охлаждавшемся до —50°. Этилен собирался в газометр над рассолом. Активность катализатора была постоянной и позволяла получать хорошо воспроизводимые данные.

Фиг. 1

Эфир, меченный радиоуглеродом C^{14}, был синтезирован из меченого этилового спирта над катализатором, изготовленным из алюмокалиевых квасцов [8]. Определение радиоактивности производилось, как в ранее опубликованной работе [6]. Опыты проводились в два приема; предварительно была проведена серия опытов без меченых веществ, в которых определены изменения концентрации спирта, эфира, этилена и воды в зависимости от времени контакта. Затем проводились опыты с добавками меченого эфира (3,8%); в них определялись изменения удельных активностей спирта, эфира и этилена также в зависимости от времени контакта. Для опытов использовался спирт-ректификат d_4^{20} 0,8070.

Для определения в катализате этилового спирта и диэтилового эфира применялся метод, основанный на окислении спирта и эфира бихроматом в серной кислоте. Для радиохимического анализа конденсат подвергался разгонке на колонке. Собиралась фракция эфира при температуре 33,4—34° и спиртовая фракция (76,5—78°). Как показали специальные опыты по разделению смесей высокоактивного спирта и неактивного эфира и высокоактивного эфира и неактивного спирта, на данной колонке достигается выделение чистых спирта и эфира.

На фиг. 1 представлены опыты по дегидратации спирта при 300° (без добавки меченого эфира). По оси абсцисс отложено время контакта, которое выражалось величиной

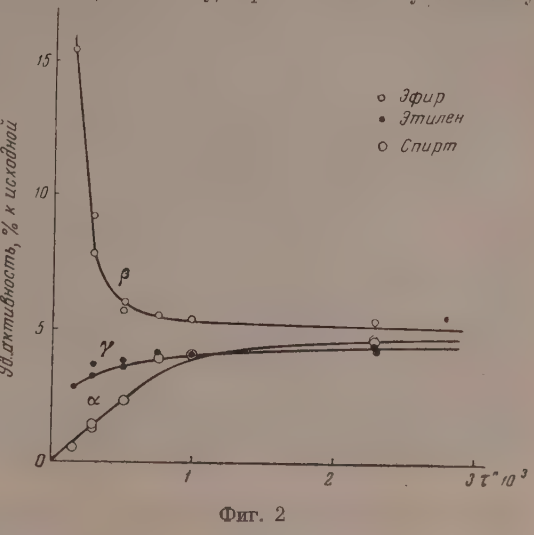
Таблица

Скорость реакции, в $мМ \cdot 10^3$ *г/сек*	τ *сек*$\cdot 10^3$							
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,4	1,8	2,2
w_1	34	20	12	7,1	5,1	3,7	3,2	3,0
w_1'	5,4	8,3	8,8	6,7	4,4	3,0	2,7	2,4
w_2	3,3	1,9	1,35	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7
w_3	1,1	1,8	1,85	1,5	1,3	1,1	0,9	0,8

$\tau = d \cdot 3600/n \cdot 46$, где d — насыпной вес катализатора; n — количество молей спирта, подаваемого на 1 *мл* катализатора в час. На оси ординат отложены концентрации спирта, эфира, этилена и воды, выраженные в миллимолях на 1 *г* исходного спирта. Для эфира эта величина удвоена.

На фиг. 2 представлены опыты по дегидратации этилового спирта с добавкой меченого эфира. По оси абцисс дано время контакта, на оси ординат—удельная активность в процентах к исходной активности эфира. По данным фиг. 1 и 2 и уравнениям (2—4) проведен расчет скоростей реакций в схеме (1). Результаты расчетов приведены в таблице.

Максимумы скоростей превращения эфира в спирт $w'_1 = 8{,}8$ при $\tau = 0{,}6 \cdot 10^3$ *сек* и в этилен $w_3 = 1{,}85$ при $\tau = 0{,}6 \cdot 10^3$ *сек* (см. таблицу) хорошо соответствуют максимуму концентрации эфира при $\tau \approx 0{,}6 \cdot 10^3$ *сек/см* (фиг. 1). Скорости превращения эфира и спирта в этилен близки между собой и различаются только в той области, где разница в концентрациях спирта и эфира достаточно велика. Интересно, что аналогично изменяются скорости w_1 и w'_1, причем по абсолютной величине эти скорости значительно превышают скорости w_2 и w_3. Отсюда следует важный вывод, что этилен образуется из спирта и эфира с близкими скоростями, а между спиртом и эфиром очень быстро устанавливается равновесие.



Фиг. 2

Такое соотношение скоростей хорошо объясняет наличие максимумов по концентрации эфира в зависимости от времени контакта при дегидратации этилового спирта и по концентрации этилового спирта при дегидратации эфира и не соответствует консекутивной схеме реакции. Из результатов работы следует, что разложение эфира на молекулу спирта и этилена не является основным путем превращения эфира в спирт, так как в этом случае скорость w'_1 должна была бы быть меньше или равна скорости w_3.

ВЫВОДЫ

1. Определены скорости дегидратации этилового спирта и эфира в этилен и взаимного превращения спирта и эфира над окисью алюминия при 300°.
2. Полученные данные указывают, что этилен образуется двумя путями — как непосредственно из спирта, так и через эфир.
3. Найденное соотношение скоростей хорошо объясняет характер кинетических кривых.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Baleceanu, J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belg. 60, 476 (1951).
2. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестник МГУ, № 12, 39 (1952).
3. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин ЖФХ 29, 1678 (1955).
4. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и М. С. Борисова, ЖФХ 28, 1055 (1954).
5. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ЖФХ 29, 2076 (1955).
6. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН (1957) 157
7. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН 63, 139 (1948).
8. S. K. K. Jatkar, H. E. Watson, J. Ind Inst. Sci 9A, 71 (1926); C. 2, 2766 (1926).

К. Т. ПОРОШИН

ОБ ИЗМЕНЕНИИ БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

СООБЩЕНИЕ 2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ ПО КАРБОКСИЛЬНЫМ ГРУППАМ БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

Среди многочисленных методов химической модификации белка наибольший интерес представляют методы присоединения аминокислот через пептидную связь. Белок можно рассматривать как полиэлектролит и многофункциональную систему, в которой для образования пептидной связи могут служить аминные и карбоксильные группы. Присоединение аминокислот к протаминам [1], желатине [2], альбумину [3], гидролизату пептона казеина [4] производилось по аминным группам этих белков. Химические изменения белковой молекулы приводили к появлению новых физических, физико-химических и биологических свойств белка.

В нашем исследовании ставилась задача ввести аминокислоты и пептиды в белковую молекулу путем присоединения их по карбоксильным группам. В качестве объекта были взяты казеин и яичный альбумин. Обоснованием этого является тот факт, что казеин, например, рассматривается как слабая многоосновная кислота, в которой свободные карбоксильные группы принадлежат не амидированным остаткам аспарагиновой и глютаминовой кислот, а также С-карбоксильным концевым остаткам молекулы. В казеине на 10^5 *г* содержится ~150 аминокислотных остатков глютаминовой кислоты и до 50 остатков аспарагиновой кислоты. Для реакции применялось карбобензоксипроизводное казеина. Наряду с этим белком был использован яичный альбумин, в котором отсутствовали концевые аминные группы и содержалось до 50 карбоксильных групп в одном моле (при молекулярном весе 45 000).

Карбоксильные группы белков с этиловым эфиром хлоругольной кислоты переводились в смешанные ангидриды, которые и применялись для реакции с хлоргидратами соответствующих эфиров аминокислот и пептидов. Химическое изменение белковой молекулы можно представить следующей схемой:

$$m\ C_6H_5CH_2OCOCl + (NH_2)_m\text{–белковая мол.–}(COOH)_n \xrightarrow[\text{pH } 8{,}5]{0^\circ} (CbZONH)_m\text{–белковая мол.–}(COOH)_n \qquad (I)$$

$$(I) + ClOCOH_5C_2 \xrightarrow[\text{pH } 7{,}5,\ (C_2H_5)_3N]{0^\circ} (CbZONH)_m\text{–белковая мол.–}(\underset{\substack{\parallel\\O}}{C}-O-\underset{\substack{\parallel\\O}}{C}-OH_5C_2)_n \qquad (II)$$

$$(II) + HCl\ NH_2CHR\ COOR' \xrightarrow[\text{pH } 7{,}5,\ (C_2H_5)_3N]{0^\circ} (CbZONH)_m\text{–белковая мол.–}(CONHCHRCOOR')_n \qquad (III)$$

$$(III) \xrightarrow{NaOH} (CbZONH)_m\text{–белковая мол.–}(CONHCHRCOOH)_n \qquad (IV)$$

$$(IV) \xrightarrow[H]{Pd} (NH_2)_m\text{–белковая мол.–}(CONHCHR\ COOH)_n \qquad (V)$$

$$CbZO = C_6H_5CH_2OCO-;\quad R = H \text{ и } CH_3;\quad R' = CH_3- \text{ и } C_2H_5-.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов брались препараты казеина, полученного в виде казеиновой кислоты по Перову [5]. Этот белок характеризуется следующими показателями: число титрования (количество 0,1 *N* NaOH в миллилитрах, необходимое для нейтрализации 1 *г* белка; фенолфталеин в качестве индикатора) 8,35, общий азот —15,60%, азот аминный — 0,32. Другим белковым препаратом является яичный альбумин, растворимый в воде, в котором не содержалось аминного азота, определяемого по ван-Слайку.

Получение карбобензоксиказеина (I). К навеске белка, растворенной в едком натре или фосфатном буфере при pH 8,5 и 0 при постоянном помешивании через делительную воронку, по каплям, прибавлялся карбобензоксихлорид. После 30 *мин* реакции раствор обрабатывался дважды серным эфиром. Водная часть подкислялась 10*N* HCl по конго-рот. Осадок промывался дистиллированной водой, затем спиртом и, наконец, абсолютным серным эфиром. После 2—3 дней сушки препарата над H_2SO_4 в эксикаторе он исследовался. Карбобензоксиказеин не содержал аминного азота.

Взаимодействие карбобензоксиказеина с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты (II). К навеске карбобензоксиказеина, обычно в 0,2—0,3 *г*, суспендированной в 6—10 *мл*

абсолютного хлороформа, прибавлялось 1—1,5 *мл* триэтиламина. После добавления триэтиламина белковый препарат растворялся; pH раствора 7,5—7,8. К охлажденному до 0° раствору постепенно прибавлялось 1—1,5 *мл* этилового эфира хлоруксусной кислоты, при этом pH снижался до 4,2—4,5.

Конденсация смешанного ангидрида карбобензоксиказеина с этиловыми эфирами аминокислот (III). К соединению (II) через 15 *мин* после его получения медленно прибавлялась смесь, охлажденная до 0°, хлоргидрата этилового эфира соответствующей аминокислоты (глицина, *d,l*-аланина) в хлороформе с триэтиламином. Реакционная смесь оставалась при комнатной температуре в течение 30 *мин*. Образовавшееся соединение (III) промывалось последовательно 10 *мл* дистиллированной воды, 1*N*HCl и 5 *мл* 0,5 *N* $NaHCO_3$. В момент промывания на границе хлороформ — вода возникал сгусток белка, который переносился в гильзу для диализа против дистиллированной воды, чтобы удалить минеральные соединения и не вступившую в реакцию аминокислоту. Диализат и промывные жидкости поступали на хроматографическое исследование. Установлено, что в реакции с белком вступает до 20% к весу белка хлоргидрата этиловых эфиров аминокислот. После диализа производное белка промывалось водой, дигидратировалось спиртом, обрабатывалось абсолютным серным эфиром и сушилось над серной кислотой в эксикаторе. Препарат не содержал аминного азота. Количество карбоэтокси-групп, по Фибеху и Брекеру, равнялось 5,9%.

Конденсация смешанного ангидрида карбобензоксиказеина с эфирами пептидов (III). К соединению II, через 15 *мин* после получения, медленно прибавлялась смесь, охлажденная до 0° хлоргидрата этилового эфира диглицина в хлороформе с добавкой рассчитанного количества триэтиламина, или хлоргидрата метилового эфира *d,l*-аланилдиглицина. Дальше операции производились аналогично опытам с эфирами аминокислот. Для определения количества вступивших в реакцию пептидов использовался разработанный нами метод [6]. При навеске карбобензоксиказеина 200, 4 *мг* потребовалось для присоединения по карбоксильным группам 85,4 *мг* хлоргидрата метилэфира аланилдиглицина. На 199,2 *мг* этого же производного казеина потребовалось 65,3 *мг* хлоргидрата этилового эфира диглицина. В полученном соединении (III) аминный азот отсутствовал. Препараты осаждались при pH 4,7 и имели то же число титрования, что и исходные образцы.

Омыление эфирных групп белка (IV). Навеска препарата 222,7 *мг* (III) вносилась в 10 *мл* ацетона и затем прибавлялось 10 *мл* *N* NaOH, при этом осадок растворялся. После 1,5 *ч* раствор подкислялся HCl до pH 4,5. Выпавший осадок белка отдиализовывался в течение двух суток, затем он дигидратировался спиртом, обрабатывался серным эфиром и сушился в эксикаторе над серной кислотой. Препарат не имел свободного аминного азота и не содержал эфирных групп.

Удаление карбобензокси-групп (V). Эта операция производилась путем каталитического восстановления под палладиевой чернью [7]. Выход свободного от карбобензоксиказеина достигал 70%. Препарат содержал аминный азот 0,35—0,40% и не содержал эфирных групп, определяемых по Фибеху и Брекеру.

Вторым белковым препаратом для присоединения эфиров аминокислот и пептидов являлся яичный альбумин. Опыты производились аналогичным путем. Количество вступивших в реакцию хлоргидратов эфиров аминокислот достигало 6,8%, для эфиров пептидов — 4,0%.

ВЫВОДЫ

Получены производные казеина и яичного альбумина путем присоединения к карбоксильным группам этих белков этиловых эфиров глицина, *d,l*-аланина, этилового эфира диглицина и метилового эфира *d,l*-аланилдиглицина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Лисицын и Н. А. Александровская Изв. АН СССР, ОХН 1941, 289.
2. M. Sela, E. Katchalski, Science 123, 1129 (1956).
3. R. Becker, M. Stanmann, J. Biol. Chem. 204, 737, 745 (1953).
4. К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 996.
5. С. С. Перов, Биохимия белковых веществ, Изд. Советская наука, М., 1951.
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 626.
7. R. F. Glutton, C. Harington, M. E. Yuill, Biochem J. 32, 1111 (1938).

И. Н. НАЗАРОВ и Ж. А. КРАСНАЯ

О ПОЛИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ АЛЬДЕГИДОВ

Получение полиеновых альдегидов путем кротоновой конденсации уксусного, кротонового и других альдегидов уже давно привлекало внимание исследователей. Метод полиеновой конденсации альдегидов в случае его достаточной разработанности безусловно явился бы самым простым для синтеза полиеналей.

Занимаясь в течение последних лет исследованиями в области синтеза полиеновых изопреноидных соединений, мы решили подробно и систематически изучить полиеновую конденсацию альдегидов в зависимости от условий реакции: катализатора, температуры и времени. Крайне желательным было бы научиться управлять этой реакцией таким образом, чтобы получался преимущественно какой-либо один продукт, так как в результате полиеновой конденсации альдегидов, протекающей под влиянием вторичных аминов в присутствии кислоты, как уже отмечалось ранее Куном [1] и Фишером [2], образуется гамма различных альдегидов как с открытой цепью, так и циклической структуры. Эта сложная смесь трудно поддается четкому разделению, тем более что приходится иметь дело с полиеналями, чрезвычайно чувствительными к кислороду воздуха; к тому же полиеновая конденсация обычно сопровождается значительным осмолением.

В качестве объекта для исследования нами был избран прежде всего доступный кротоновый альдегид [1].

$$(CH_3)(R)C{=}CH{-}CHO \quad R = H\,(I);\; R = CH_3\,(V) \longrightarrow$$

$$(CH_3)(R)C = CHCH = CH\overset{R}{C} = CHCHO + \quad R = H\,(II);\; R = CH_3\,(VI)$$

$$+\ (CH_3)(R)C = CH\left(CH = CH\overset{R}{C} = CH\right)_2 CHO + \quad R = H\,(III)$$

$$(CH_3)(R)C = CH\left(CH = CH\overset{R}{C} = CH\right)_n CHO + \quad R = H;\ CH_3$$

$$+\ \text{(цикл: } C(CH_3)(R)\text{, CHO, R)} \quad R = H\,(IV);\; R = CH_3\,(VII)$$

В качестве катализаторов использовались смеси уксусной кислоты с различными аминами. Как и следовало ожидать, третичные амины не вызывали конденсации; также не оказывали конденсирующего действия на кротоновый альдегид ароматические и жирно-ароматические амины (дифениламин и монометиланилин). Алифатические вторичные амины (диметиламин, диэтиламин, н.дибутиламин, изодибутиламин) вызывали конденсацию, причем, так же как и при применении пиперидина, получалась смесь веществ, состоящая из октатриеналя (II), высших полиеналей, дигидро-*о*-толуилового альдегида (IV), смолы и не вошедшего в реакцию кротонового альдегида.

Особенность применения в качестве катализатора алифатических вторичных аминов состоит в том, что при этом в значительном количестве (30—36%) получается дигидро-*о*-толуиловый альдегид (IV), а фракция, соответствующая по температуре кипения высшим полиеналям, содержит много некристаллизующихся веществ, вероятно, представляющих собой циклические альдегиды. 2,5-Диметилпиперидин и 2-метилдекагидрохинолин оказывали почти такое же действие, как и сам пиперидин. Обычно применялось $\sim$3% пиперидина от веса кротонового альдегида, применение его в количестве 10% привело к снижению выхода полиеналей и увеличению смолы. Из литературных данных известно [3], что добавление бензиламина к пиперидину резко повышает его активность как катализатора в реакциях Кновенагеля, например в реакции циануксусного эфира с кетонами. Однако добавление бензиламина к пиперидину не повлияло на выход полиеналей из кротонового альдегида.

Мы исследовали также конденсацию кротонового альдегида под влиянием смеси пиперидина и ортофосфорной кислоты. Оказалось, что при применении этого катализатора в продуктах реакции совершенно отсутствует дигидро-*о*-толуиловый альдегид (IV). Октатриеналь (II) и высшие полиенали при этом образуются примерно с таким же выходом (22 и 21%), как и в лучшем опыте с пиперидинацетатом.

При попытке осуществить синтез полиеналей под влиянием этилата натрия, даже при глубоком охлаждении (—70°), весь кротоновый альдегид превращался в неперегоняющийся очень вязкий продукт, содержащий гидроксильные группы. Дегидратировать его и выделить индивидуальные вещества не удалось. Видимо, здесь происходит глубокая альдольная конденсация кротонового альдегида.

Влияние температуры и продолжительности реакции на выход полиеналей мы изучали в случае конденсации кротонового альдегида под влиянием пиперидинацетата. Лучший результат был получен при нагревании реакционной массы в течение 1,5 *ч* при 100°. При этом было получено 22% кристаллического октатриеналя (II) и 19% смеси высших полиеналей, из которой удалось выделить в чистом виде додекапентаеналь (III).

Из рассмотрения реакции полиеновой конденсации кажется ясным, что вода должна препятствовать реакции, однако мы этого не наблюдали. При добавлении к кротоновому альдегиду 17% воды результат реакции почти не изменился. При проведении конденсации в бензоле выход полиеналей был несколько ниже, чем в отсутствие растворителя. Азеотропная отгонка воды, образующейся во время реакции, так же как и добавление к кротоновому альдегиду свежедегидратированного силикагеля, не способствовала увеличению выхода полиеналей.

В дальнейшем мы изучали полиеновую конденсацию диметилакрилового альдегида (V), характер которой оказался таким же, как и характер конденсации кротонового альдегида (I). Из продуктов реакции диметилакрилового альдегида был выделен с выходом 14,5% дегидроцитраль (VI) (т. пл. 40—41°); выход высших полиеналей составлял ~15%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиеналей из кротонового альдегида (I). К 35 *г* свежеперегнанного кротонового альдегида (I) при перемешивании добавлена смесь 0,5 *мл* пиперидина и 0,5 *мл* ледяной уксусной кислоты. Реакционная масса ярко-красного цвета нагревалась на кипящей водяной бане 45 *мин*, затем добавлялась вторая порция катализатора (0,5 *мл* пиперидина и 0,5 *мл* уксусной кислоты) и нагревание продолжалось еще 45 *мин*. Затем из реакционной массы в вакууме 18 *мм* отогнано в охлаждаемую ловушку 5 *г* кротонового альдегида и 1,6 *мл* воды. Остаток разбавлен эфиром, профильтрован, промыт водой и высушен прокаленным сульфатом магния. После перегонки получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	70—72° (10 *мм*);	2,3 *г*;	n_D^{20} 1,4908
Фр. II, т. кип.	52—60° (0,2 *мм*);	6,7 *г*	
Фр. III, т. кип.	110—140° (0,2 *мм*);	5,5 *г*	
Смолистый остаток		6,4 *г*	

Фракция I является дигидро-*о*-толуиловым альдегидом (IV); семикарбазон (IV) имеет т. пл. 199—200°, что соответствует литературным данным [4]. Фракция II представляет собой октатриеналь (II) (выход 22%) с т. пл. 57—58° после двукратной перекристаллизации из петролейного эфира, что совпадает с литературными данными [5].

2,4-Динитрофенилгидразон (II) плавится с разложением при температуре 189°. λ_{max} (в изооктане) 372, 390, 406 *мμ*.

Найдено %: N 18,34; 18,28
$C_{14}H_{14}N_4O_4$. Вычислено %: N 18,55

Из фракции III выделен додекапентаеналь (III) в виде золотисто-желтых иголок с т. пл. 159—161° (из ледяной уксусной кислоты), что соответствует литературным данным [2].

Найдено %: C 82,76; 83,27; H 8,30; 7,80
$C_{12}H_{14}O$. Вычислено %: C 82,71; H 8,10

ВЫВОДЫ

Изучена полиеновая конденсация кротонового и диметилакрилового альдегидов в зависимости от катализатора, температуры и продолжительности реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kuhn, C. Grundmann, Ber. 70, 1318 (1937).
2. F. G. Fischer, K. Hultzsch, W. Flaig, Ber. 70, 370 (1937).
3. Dev Such, J. Ind. Chem. Soc. 30, № 10, 665 (1953).
4. W. Langenbeek, O. Gödde и др. Ber. 75, 232 (1942).
5. R. Kuhn, M. Hoffer, Ber. 63, 2164 (1930).

Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛФУРИЛКАРБИНОЛОВ В АЛКИЛФУРАНЫ

При исследовании гидрирования метил- и этилфурилкарбинолов в паровой фазе на палладированном угле при 200—230° [1] мы столкнулись с интересным фактом селективного восстановления указанных соединений соответственно в α-этил- и α-пропилфураны. Нами было установлено, что способность гидроксильной группы замещаться на водород под каталитическим действием палладированного угля зависит от наличия в молекуле алкилфурилкарбинола фуранового цикла; вместе с гидрированием последнего в тетрагидрофурановое кольцо исчезает и способность гидроксильной группы замещаться водородом. Точно так же и связь между атомом углерода и гидроксильной группой во вторичном алифатическом спирте (пентанол-2) оказывается совершенно прочной в условиях восстановления на палладированном угле. Реакция непосредственного каталитического восстановления алкилфурилкарбинолов в алкилфураны имеет очевидное практическое значение, поскольку позволяет в синтезе последних заменить стадии дегидратации алкилфурилкарбинолов и гидрирования алкенилфуранов одной стадией восстановления алкилфурилкарбинолов.

В настоящей работе мы исследовали гидрирование изопропил- и н. бутилфурилкарбинолов в паровой фазе на палладированном угле при 250—260°. При этом, в согласии с нашими прежними наблюдениями, мы нашли, что в этих условиях происходит замещение гидроксильной группы атомом водорода, в результате чего изопропил- и н.бутилфурилкарбинолы превращаются соответственно в α-изобутил- и α-н. амилфураны с выходами 65—70% от теорет.:

$$C_4H_3O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R \xrightarrow[250-260^\circ]{Pd\text{ — уголь, } H_2} C_4H_3O-CH_2R + H_2O,$$

где $R = i\text{-}C_3H_7$ или $n\text{-}C_4H_9$.

Кроме этих основных продуктов в катализатах присутствовали в небольших количествах α-изобутил- и α-н. амилтетрагидрофураны, а также 2-метилгептанон-4 и нонанон-4. Эти соединения получаются как вторичные продукты реакции гидрогенизации и гидрогенолиза образовавшихся алкилфуранов [2]:

$$C_4H_3O-CH_2R \xrightarrow{H_2} \begin{cases} C_4H_7O-CH_2R \\ CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2R \end{cases}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропил- и н.бутилфурилкарбинолы получались по реакции Гриньяра из фурфурола и соответствующих бромистых алкилов с выходами ~60%.

Изопропилфурилкарбинол обладал следующими свойствами: т. кип. 66—68° (3 *мм*); d_4^{20} 1,0312; n_D^{20} 1,4783. н.Бутилфурилкарбинол имел т. кип. 85—87° (3 *мм*); d_4^{20} 1,0030 и n_D^{20} 1,4765. Приготовление катализатора — палладированного угля — описано в [1].

Исходные карбинолы пропускались через катализатор с объемной скоростью 0,1 $ч^{-1}$ порциями по 100 *г*. Полученные катализаты разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Выделенные алкилфураны обладали следующими свойствами: α-изобутилфуран, т. кип. 128—129° (750 *мм*); d_4^{20} 0,8785; n_D^{20} 1,4415; α-н. амилфуран, т. кип. 163,6—164° (745 *мм*); d_4^{20} 0,8835; n_D^{20} 1,4512.

ВЫВОДЫ

1. При восстановлении изопропил- и бутилфурилкарбинолов на палладированном угле в паровой фазе при 250—260° образуются α-изобутил- и α-имилфураны с выходами до 70%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, ДАН **117**, 95 (1957).
2. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, ДАН **115**, 330 (1957).

А. Н. ШИДЛОВСКАЯ, Я. К. СЫРКИН, И. Н. НАЗАРОВ и Д. В. СОКОЛОВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ 2-МЕТИЛ-4-КЕТОДЕКАГИДРОХИНОЛИНОВ

Измерены дипольные моменты трех пространственных изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолинов, синтезированных Соколовым. Диэлектрические поляризации определялись гетеродинным методом в бензольных растворах при 25°. Результаты приведены в таблице, где указаны формулы, температуры плавления, область исследованных концентраций, полные поляризации P_∞, ориентационные поляризации P_{op} и значения дипольных моментов. Электронная поляризация была рассчитана по рефракциям связей; она равна 47,8 *см*³. Для расчета дипольных моментов применялась формула Гедестранда.

Таблица 1

№ по пор.	Формула соединения	Т. пл., в °С	Концентрация, в мол. долях	P_∞	P_{op}	$\mu\cdot10^{18}$
1	O ‖ HC; CH_3; H N; H	38—39	0,00259—0,00270	189,85	142,02	2,61
2	O ‖ H C; CH_3; H N; H	62—63	0,00217—0,00785	193,30	145,47	2,64
3	O ‖ H C; CH_3; H N; H	41—42	0,00224—0,00436	192,12	144,29	2,63

В пределах ошибок опыта моменты трех изомеров одни и те же. Так как дипольный момент этих соединений определяется положением векторов моментов C = O, N—H и C—H, то на основании полученных данных можно заключить, что в указанных изомерах эти группы одинаково направлены.

ВЫВОДЫ

Измерены дипольные моменты трех изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолинов. Равенство моментов всех изомеров указывает на одинаковые конфигурации полярных групп.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1. X. 1957

А. Н. ПЕСМЕЯНОВ и Н. С. КОЧЕТКОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРОЦЕНА С ОЛЕФИНАМИ

В трех наших статьях [1—3] мы сообщали об алкилировании ферроцена галоидными алкилами по реакции Фриделя—Крафтса. В последней из них было описано также алкилирование ферроцена изобутиленом в присутствии хлористого алюминия. Здесь мы предварительно сообщаем об алкилировании ферроцена этиленом, пропиленом и полиалкилировании изобутиленом. Реакции велись во вращающемся автоклаве при 100—150° в присутствии хлористого алюминия (10—20%) (растворитель н. гептан).

Так, при действии этилена под давлением (30—40 *атм*) получена смесь этилферроцена [20,5%; т. кип. 106° (4 *мм*)], диэтилферроцена [5,5%; т. кип. 125—126° (4 *мм*)], полиэтилферроценов [4,5%; т. кип. 150—180° (4 *мм*)]. При действии пропилена под давлением (5—10 *атм*) получена смесь *i*-пропилферроцена (30%); т. кип. 106—107° (3 *мм*); ди-*i*-пропилферроцена (13,8%); т. кип. 135—136° (3 *мм*) и полиизопропилферроценов (13,3%); т. кип. 150—160° (3 *мм*). При действии изобутилена при 100°, кроме полученных нами ранее [3] *t*-бутилферроцена и ди-*t*-бутилферроцена, удалось получить три-*t*-бутилферроцен (43,5%), т. пл. 88° и тетра-*t*-бутилферроцен (21,4%), т. кип. 195—200 (3*мм*).

Измерение ИК-спектров три-*t*-бутилферроцена и тетра-*t*-бутилферроцена показало отсутствие характеристических частот в области 1000 и 1107 $см^{-1}$ (свободное циклопентадиеновое кольцо или ферроцен) и, следовательно, алкильные группы в этих веществах находятся в обоих ядрах циклопентадиена. В то же время ИК-спектр пентаметилферроцена, полученного метилированием ферроцена бромистым метилом в автоклаве при 50—60° в присутствии хлористого алюминия, имеет характеристические частоты в области 1003 и 1107 $см^{-1}$ и, следовательно, содержит все пять метильных групп в одном ядре циклопентадиена.

ВЫВОДЫ

1. Проведено алкилирование ферроцена этиленом, пропиленом и полиалкилирование изобутиленом в присутствии безводного хлористого алюминия.
2. Получена смесь соответствующих гомологов ферроцена с выходом 35—70%.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Получено
5. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова, ДАН **109**, № 3 (1956).
2. А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова, ДАН **114**, № 4, 123 (1957).
3. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН **117**, 92 (1957).

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Т. А. СОБОЛЕВА

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА

Нами [1] было показано, что этилен полимеризуется в присутствии трибутилбора под давлением выше 50 *атм*; несколько ранее одним из нас совместно с Федоровой [2] и Климентовой [3] было найдено, что трибутилбор является катализатором полимеризации акрилонитрила, стирола и метилметакрилата. В связи с этими наблюдениями нам казалось интересным выяснить возможность синтеза сополимеров этилена с указанными ненасыщенными соединениями при применении трибутилбора в качестве катализатора полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С этой целью нами было проведено несколько опытов по следующей методике. Во вращающийся автоклав из нержавеющей стали емкостью 0,5 *л* помещали 100 *мл* сухого толуола, 1,72 *г* трибутилбора и 0,164 *мол* жидкого мономера, после чего подавали в автоклав компрессором этилен до тех пор, пока давление не достигнет 100 *атм*. Автоклав вращали 3 *ч* при комнатной температуре, причем давление понижается до 40—50 *атм* в первые 10—15 *мин*; затем повышали температуру до 50° и нагревали автоклав, не прекращая его вращения, при этой температуре 2 *ч*, после чего обогрев выключали и оставляли автоклав на ночь, не перемешивая его содержимого. Реакционную смесь разбавляли 150—250 *мл* метилового спирта, промывали водой, отгоняли органические растворители и непрореагировавший мономер с водяным паром и сушили полученный сополимер при 50° до постоянного веса. Сухой сополимер растворяли в дихлорэтане (2,5%-ный раствор) и переосаждали сополимер внесением этого раствора по каплям

в 10-кратный объем метилового спирта при энергичном перемешивании; в случае сополимера этилена с акрилонитрилом сополимер растворяли в диметилформамиде. Переосажденный сополимер промывали метиловым спиртом и сушили при 50° до постоянного веса. Состав сополимера вычисляли по результатам элементарного микроанализа. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Сополимеры этилена

Мономер	Получено сополимеров, г	Элементарный состав, в %			Сополимер содержит., в мол. %	
		C	H	N	этилена	мономера
Метилметакрилат	5,5	64,25 64,23	8,75 8,79		41,5	58,5
Стирол	1,2	91,62 91,18	8,11 8,50		29,0	71,0
Акрилонитрил	5,0			20,53 20,43	35,0	65,0
Винилацетат	2,0	80,24 80,21	10,68 10,77		93,2	6,8

Полная растворимость продуктов сополимеризации этилена с метилметакрилатом, стиролом и винилацетатом в дихлорэтане указывает на то, что эти продукты являются сополимерами или смесями сополимеров с полимерами жидких мономеров, а не смесями полиэтилена с соответствующими полимерами, так как в последнем случае часть продукта реакции (полиэтилен) не растворялась бы в дихлорэтане. Поскольку полиэтилен не растворим в диметилформамиде, то полная расторимость продукта сополимеризации этилена с акрилонитрилом в этом растворителе также указывает на образование сополимера и в этом случае.

ВЫВОДЫ

Получены сополимеры этилена со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и винилацетатом при проведении реакций в толуоле в присутствии трибутилбора как катализатора полимеризации.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 11.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Т. А. Соболева, Химическая наука и промышленность 2, 663 (1957).
2. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 236.
3. Г. С. Колесников и Н. В. Климентова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 652.

Я. Т. ЭЙДУС и М. Б. ОРДЯН

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 19. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ПЕНТЕНОМ-2. ВЗАИМНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕНТЕНА-2 И ПЕНТЕНА-1 В УСЛОВИЯХ ЭТОЙ РЕАКЦИИ

Ранее [1] были сообщены результаты исследования поведения пентена-1 в условиях каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами [2]. В настоящей работе приведены соответствующие результаты для пентена-2.

Пентен-2 синтезировался из C_2H_5Br и $HCOOCH_3$ через стадии пентанола-3 [3], его ацетата с пиролизом последнего [4] и имел т. кип. 36,3° (760); d_4^{20} 0,6500; n_D^{20}

Таблица 1

№ опыта	№ контакта	Длительность опыта в часах	Пропущено			Объемная скорость, в $ч^{-1}$			Получено жидкого катализата		Контракция газа, в %	Свойства жидкого гидроконденсата после освобождения от газа			
			пентена-2, в мл	H_2, в л (НТД)	CO, в л (НТД)	пентена-2	исходного газа	всей паро-газовой фазы	в мл	в объемн. % от исходн. пентена-2		d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	содерж. непред. в углевод., %
343	95	5	30	—	—	0,20	—	41	28,2	94,0	—	0,6500	1,3805	229	100
344	95	9	50	9,0	—	0,18	33	74	45,6	91,2	82,2	0,6359	1,3669	83,4	37
345	96	49	285,5	31,4	5,7	0,19	25	66	246,0	86,1	63,5	0,6547	1,3802	50,6	42
346	96	18,5	102,0	12,8	2,4	0,18	27	68	93,0	91,1	67,8	—	—	—	—

Таблица 2

№ фракции	Т. кип., в °С (760 мм)	Выход, в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Содержание непред. углевод., в %
I	32,4—35,8	16,4	1,3648	0,6322	95,0	42,1
II	36,1—36,3*	70,0	1,3652	0,6335	87,6	38,8
Остаток	(50—178) **	6,8	1,3898	0,6830	45,7	27,9
Потери	—	6,8	—	—	—	—

* Фракция 35,8—36,1° получена менее 0,5%. ** Остаток перегнан из колбочки Вюрца.

1,3805. Катализатор, аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как и в предыдущих работах [1, 2]. Полученные катализаты фракционировались на колонке с насадкой из медных витков эффективностью в 40 теоретических тарелок. Все опыты проводились при атмосферном давлении и 190°. Прочие условия опытов и результаты последних приведены в табл. 1.

Пентен-2 в отсутствие H_2 и СО не претерпел над катализатором никаких изменений (талб. 1, опыт № 343). В опытах с пентеном-2 в токе H_2 (табл. 1, опыт № 344) исходная парогазовая смесь имела состав C_5H_{10} — 55,4%, H_2 — 44,6%. Было собрано 1,6 *л* (НТД) конечного газа состава C_nH_{2n} — 5,2%, H_2 — 73,1% и C_nH_{2n+2} — 21,7%. В реакцию вошло 7,8 *л* (НТД) H_2. При нагревании жидкого катализата до 22° выделилось 450 *мл* газа состава (определен хроматермографическим методом на силикагеле [5]: C_2H_6 — 9,0%, C_2H_4 — 26,0%, C_3H_8 — 28,2% и C_4H_{10} — 36,8%. Освобожденный от газа катализат (42,5 *мл*) разогнан на колонке. В табл. 2 даны выход и константы отобранных фракций. Фракции I и II (табл. 2) были исследованы методом комбинационного рассеяния света *. Показано, что фракция I содержит н.пентан (линии 401, 840 $см^{-1}$), пентен-1 (385, 435, 852, 1292, 1302, 1642 $см^{-1}$), цис-пентен-2 (1660 $см^{-1}$) и транс-пентен-2 (409, 484, 1674 $см^{-1}$), причем отношение трех указанных олефинов равно 1 : 1 : 2. Фракция II содержит н. пентан (401, 840 $см^{-1}$), цис-пентен-2 (859, 1660 $см^{-1}$) и транс-пентен-2 (409, 484, 1674 $см^{-1}$), последние в отношении 3 : 7.

Таблица 3

Фракции	Т. кип., в °С (760 *мм*)	Выход в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Содержание непред. углевод., в %
I	30,9—35,8	8,8	1,3711	0,6396	141,7	62,3
II	35,8—37,1	67,3	1,3745	0,6445	175,9	78,0
Остаток	—	13,5	1,4080	0,7166	59,1	50,3
Потери	—	10,4	—	—	—	—

Из этих данных, а также из табл. 2 следует, что пентен-2 в присутствии H_2 на ~50% прогидрировался в пентан, на 1,5—2,0% изомеризовался в пентен-1, на 6,5% превратился в высшие углеводороды и, как это следует из количества и состава выделившегося газа, на ~4% претерпел гидрокрекинг.

Пентен-2 в токе смеси СО и H_2. Исходная парогазовая смесь в опытах с пентеном-2 в токе смеси СО и H_2 (табл. 1, опыты № 345, 346) имела состав: 60—62% C_5H_{10}, 32—33%

Таблица 4

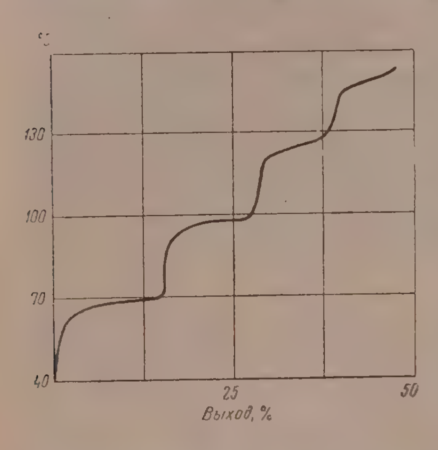
Фракции	Т. кип., в °С (760 *мм*)	Выход, в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	C_n
I	44—58*	0,9	1,3614	—	—
II	60—71	16,3	1,3738	0,6569	C_6
III	79—87	0,9	1,3786	—	—
IV	87—94	2,6	1,3834	—	C_6+C_7
V	94—100	11,1	1,3873	0,6835	C_7
VI	106—131	11,1	1,3963	0,7010	C_8
VII	131—141	1,3	1,4010	—	—
VIII	141—151	8,6	1,4052	0,7175	(C_9)
Остаток	(171—200)	39,5	—	—	—

* Фракции с выходом < 0,5% не приводятся.

H_2 и 5,8—6,3% СО. В опытах № 345 и 346 собрано 13,8 и 4,9 *л* (НТД) конечного газа состава: CO_2 — 0,7 и 0,5%, C_nH_{2n} — 1,7 и 2,9%, СО — 10,8 и 11,2%, H_2 — 76,9 и 68,2%, C_nH_{2n+2} — 9,9 и 17,2% соответственно. Из катализатов выделено при нагревании до 22°

* Спектры сняты и изучены в лаборатори Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным, за что авторы выражают им свою благодарность.

1135 и 560 *мл* (НТД) газа соответственно. Смесь этих обеих порций газов имела состав (определен хроматермографическим методом): C_2H_6— 9,6%, C_3H_6— 24,8%, C_4H_8— 38,7% и C_4H_{10}— 26,9%. В реакцию вошло в литрах (НТД) в опыте № 345 H_2— 20,8 и CO — 4,2; в опыте № 346 H_2— 9,5 и CO — 1,9. После освобождения от газов от жидких катализатов (опыты № 345 и 346) была отогнана часть, кипящая ниже 40°, т. е. соответствующая пентенам и пентану. Одинаковые фракции, полученные от обоих катализатов, соединены вместе и определены их константы. Полученные результаты даны в табл. 3.



Всего взято для разгонки 274 *мл* катализата. Как видно из табл. 3 и как показало исследование спектров комбинационного рассеяния света, фракция I состоит из цис- и транс-пентенов-2, н. пентана и пентена-1, а фракция II представляет собой смесь обеих форм пентена-2 и н. пентана; последнего содержится ~20—25%. Получено 36,9 *мл* остатка, кипевшего выше 40°.

Полученные результаты показывают, что пентен-2 в токе смеси H_2 и CO вступил в реакции гидрополимеризации и гидроконденсации с CO на 13—14%, прогидрировался в пентан на 17—18%, претерпел гидрокрекинг на 2,5—3% и в незначительной степени изомеризовался в пентен-1. Остаток (т. кип. >40°) в количестве 36 *мл* кипятили над Na(2,2 *г*) в течение 6 *ч*, затем гидрировали (33 *мл*) в присутствии Pt/C (2,5 *мл*) с добавкой H_2PtCl_6; поглотилось 1,6 *л* H_2. Гидрогенизат (d_4^{20} 0,7130; n_D^{20} 1,4040) был в количестве 23,3 *мл* разогнан на колонке. В табл. 4 приведены выход и константы отдельных фракций. На фигуре приведена кривая разгонки легкой части (до 151°) гидрогенизата. Остаток (9,2 *мл*) был разогнан из колбочки Фаворского.

Как видно из фигуры и табл. 4, гидрогенизат перегонялся на ~52% в пределах 90—150°. При исследовании при помощи качественной реакции с $FeCl_3$ на присутствие изопарафинов [6] фракции II, IV, V, VI и VIII (табл. 4) дали отрицательный, а остаток — положительный результаты. Полученные данные показывают, что гидрогенизат состоял из парафиновых углеводородов C_6 и выше, главным образом нормального строения, с четным и нечетным числом C-атомов в молекуле.

Полученные результаты показывают, что пентен-2 вступает в реакцию гидроконденсации с CO, в основном предварительно изомеризуясь в α-олефин, подобно тому, как это имеет место и в случае бутена-2 [7].

ВЫВОДЫ

1. Пентен-2 в присутствии H_2 и CO вступает при 190° в реакции гидрополимеризации и гидроконденсации с CO на 13—14%. Одновременно происходит его гидрирование в пентан на 17—18% и гидрокрекинг на ~3%.

2. Гидроконденсат после гидрирования представляет собой смесь предельных углеводородов, преимущественно нормального строения, что указывает на то, что гидроконденсации пентена-2 с CO предшествует в основном его изомеризация в пентен-1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зеленского
Академии наук СССР

Поступило
11.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 1410.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. Е. Ершов, Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 616.
3. V. Grignard, C. r. **132**, 336 (1901).
4. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Синтезы органических соединений, Сб. № 1, ИОХ АН СССР, изд. АН СССР Л.— М., 1950, стр. 37, A. van Pelt, J. Wibaut, Rec. traw. chim. **60**, 55 (1941).
5. Н. М. Туркельтауб, Труды НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, — № 1, 5 (1953); А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб, Усп. хим. **25**, 859 (1956).
6. Е. М. Терентьева и Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 1144.
7. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 467, 475, 723, 869.

В. А. ПОНОМАРЕНКО, В. Г. ЧЕРКАЕВ, А. Д. ПЕТРОВ и Н. А. ЗАДОРОЖНЫЙ

ПЛАТИНОХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА КАК КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРИДСИЛАНОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

В предыдущих сообщениях [1—4] мы уже останавливались на вопросах подбора катализаторов для реакции присоединения гидридсиланов к олефинам и изучении самой реакции. Недавно появившаяся работа Спейера, Уэбстера и Барнеса [5] в значительной степени касается тех же вопросов и многие из сделанных ими выводов (каталитические свойства рутения, различие в скоростях присоединения $HSiCl_3$ и CH_3SiHCl_2 и др.) совпадают с нашими. Одним из важнейших наблюдений Спейера, Уэбстера и Барнеса является обнаружение повышенной каталитической активности в рассматриваемой реакции платинохлористоводородной кислоты по сравнению с другими катализаторами на основе металлов VIII группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продолжая начатое нами исследование по подбору эффективных катализаторов этой реакции с целью синтеза различных, в частности фторированных, кремнеорганических соединений, мы также использовали платинохлористоводородную кислоту. В присутствии этого катализатора было изучено присоединение метилдихлорсилана к следующим непредельным соединениям: $CH_2=CF_2$, $CH_2=CH_2$, $CH\equiv CH$, $CH_2=CH-CH_3$ и $CF_2=CF_2$. При этом найдено, что если к $CH_2=CF_2$ в присутствии 10% Pt/SiO_2, несмотря на 11-часовое нагревание в автоклаве при 160° и 50 *атм*, CH_3SiHCl_2 присоединился лишь на 11%*, то с 0,1 *М* раствором $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте выход продукта присоединения повысился до 34% в расчете на взятый (43% на прореагировавший) метилдихлорсилан. При этом давление не превышало 35 *атм*, и реакция закончилась приблизительно через 1 *ч*.

Наряду с основной реакцией присоединения

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2=CF_2 \rightarrow CH_3Si(Cl)_2CH_2CF_2H,$$

как и при использовании 10% Pt/SiO_2, имело место образование побочных продуктов: CH_3SiCl_2F, CH_3SiCl_3, $CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_3$ и сложной смеси продуктов теломеризации. При увеличении продолжительности нагревания реакционной смеси побочные процессы (по-видимому, реакции β-распада), ведущие к образованию CH_3SiClF_2 и $CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_3$, заметно усиливаются. Количество продуктов теломеризации при этом не изменяется.

В одной из работ [4] на примере $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFCl$ и $CHCl=CCl_2$ мы уже отмечали влияние экранирования двойной связи атомами галоидов, приводящего к снижению выхода продуктов присоединения при использовании платинированного угля. Если переход от $CF_2=CF_2$ к $CF_2=CH_2$ сопровождается значительным повышением выхода продукта присоединения, то можно было ожидать, что этилен и пропилен, не имеющие атомов фтора, будут еще легче присоединять CH_3SiHCl_2 в присутствии H_2PtCl_6. И действительно, CH_3SiHCl_2 присоединялся к этилену и пропилену в автоклаве под давлением 15—20 *атм* при комнатной температуре в течение получаса**. Выход чистых $CH_3Si(Cl_2)CH_2CH_3$ и $CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_2CH_3$ составил 83 и 81,5%. Образования продуктов теломеризации [6] при этом не наблюдалось. В свете этого становится понятным образование $CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_3$ при присоединении CH_3SiHCl_2 к $CH_2=CF_2$ при наличии реакции β-распада. Все отмеченное выше позволяло надеяться, что к ацетилену в тех же условиях CH_3SiHCl_2 будет присоединяться так же легко. Проведенные опыты показали, что и к ацетилену CH_3SiHCl_2 присоединяется с почти количественным выходом, однако скорость присоединения все же значительно меньше, чем к этилену. Основные результаты опытов и условия их проведения представлены в табл. 1. Катализатором служил 0,1 *М* раствор $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$ в $i-C_3H_7OH$. $CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_2Si(Cl)_2CH_3$ в этих условиях не образуется (в отличие от [7]).

В заключение укажем на то, что среди теломеров реакции CH_3SiHCl_2 с $CF_2=CF_2$ основным является $CH_3Si(Cl)_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$. Продукты теломеризации образуются и при присоединении CH_3SiHCl_2 к $CF_2=CFCl$, однако выделить индивидуальные соединения в данном случае не удалось из-за сложного состава смеси теломеров. В отличие от опытов с платиной, нанесенной на активированный уголь, при использовании других носителей (SiO_2), очевидно, имеет место образование как $CH_3Si(Cl)_2CFClCFH$, так и $CH_3Si(Cl)_2CF_2CFClH$, на что указывает кривая разгонки.

---

* 0,01% Pt/SiO_2, 0,05% Pt/SiO_2, 0,5% Pt/C и 0,5% Pd/SiO_2 в данном случае вообще не дали положительных результатов.

** Очень медленное присоединение CH_3SiHCl_2 к этилену наблюдалось также при атмосферном давлении.

Таблица 1

№ опыта	Непредельное соединение	Количество: CH_3SiHCl_3, в г	Количество: катализатора, в мл	Температура реакции, в °С	Давление, в атм; макс. — мин	Время реакции, в часах	Выделенные продукты	Количество, в г	Выход, в %
1	$CH_2=CF_2$	124	0,25	160	35—6	2	CH_3SiCl_2F (I)	10*	
							CH_3SiHCl_2 (II)	27,5	
							$CH_3Si(Cl)_2C_2H_5$ (III)	Следы	
							$CH_3Si(Cl)_2CH_2CHF_2$ (IV)	61	34
							Продукты тепломеризации (V)	18	
2	$CH_2=CF_2$	115	0,25	160	39—23	6	(I)	30*	
							(II)	Следы	
							(III)	6	
							(IV)	30	18
							(V)	18,3	
3	$CH_2=CF_2$	116	0,6**	160	50—46	11	(I)	16*	
							(II)	27,5	
							(III)	Следы	
							(IV)	20	11
							(V)	7	
4	$CH_2=CH_2$	115	0,25	20—35***	15—2	0,5	(III)	117	83****
5	$CH_3CH=CH_2$	58	0,3	20—30***	—	1	$CH_3Si(Cl)_2CH_2CH_2CH_3$ (VI)	64,5	81,5****
6	$CH\equiv CH$	64	1,2	20—25***	19—8	21	$CH_3Si(Cl)_2CH=CH_2$ (VII)	63	81****

* Количество в миллилитрах. ** 10% Pt на SiO_2 в граммах. *** Температура саморазогревания. **** Выход сырых продуктов почти количественный.

Константы и анализы полученных продуктов приводятся в табл. 2

Таблица 2

Соединение	Т. кип., в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR: найдено	MR: вычислено	Элементарный состав, в % (найдено): C	H	Cl	F
(I)	28,8—29,6 (740,7)	—	—	—	—	—	—	51,75 53,35*	14,82 14,29*
(III)**	99,5—100,2 (742)	1,0698	1,4171	—	—	24,80 24,98 25,18*	5,34 5,60 5,64*	50,09 — 49,57*	— — —
(IV)	113—113,2 (743,5)	1,2790	1,3991	34,06	34,23	20,60 20,52 20,12*	3,30 3,28 3,38*	39,59 39,18 39,55*	21,67 21,54 21,22*
(VI)	124,9 (749)	—	—	—	—	—	—	—	—
(VII)	92,5 (743,2)	—	—	—	—	—	—	—	—

* Вычислено из брутто-формулы. ** Из опыта № 2 (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Проведено присоединение CH_3SiHCl_2 к этилену, пропилену и ацетилену в присутствии платинохлористоводородной кислоты при комнатной температуре и к $CH_2=CF_2$ и $CF_2=CF_2$ при 160°.

2. Установлено, что по сравнению с платиной на носителях платинохлористоводородная кислота в случае $CH_2=CF_2$ повышает выход продуктов присоединения в 3—4 раза, в случае $CH_2=CH_2$, $CH_2=CH-CH_3$ и $CH\equiv CH$ дает почти количественные выходы.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 12.X.1957

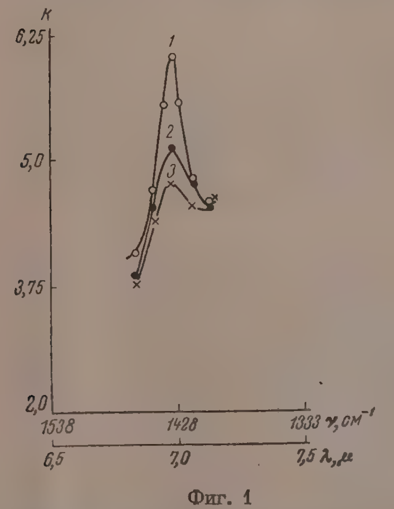
ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, ДАН 106, № 1, 76 (1956).
2. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 628.
3. А. Д. Петров, Х. М. Миначев, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, ДАН 112, № 2, 273 (1957).
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1206.
5. I. L. Speier, I. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957).
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Чуковская, ДАН 112, № 2, 271 (1957).
7. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1150.

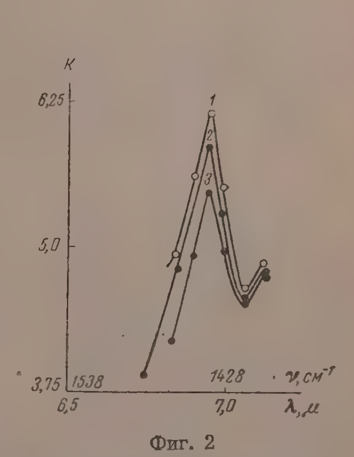
И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Р. Г. ЖБАНКОВ, В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В данной статье применяется сочетание химических исследований [1] и методов адсорбционной спектроскопии [2] для выяснения направлений реакции с образованием функциональных групп в сложной структуре продуктов окисления целлюлозы. Ранее [3] были установлены изменения в инфракрасных спектрах, связанные с образованием карбоксильных и карбонильных групп. По полосе поглощения при 5,57 μ, обязанной колебанию C = O, судили о содержании карбоксильных групп [4], хотя такой метод не-



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Спектры монокарбоксилцеллюлозы при 7μ : *1* — неокисленная целлюлоза; *2* — монокарбоксилцеллюлоза (COOH — 9,2%); *3* — монокарбоксилцеллюлоза (COOH — 16%)

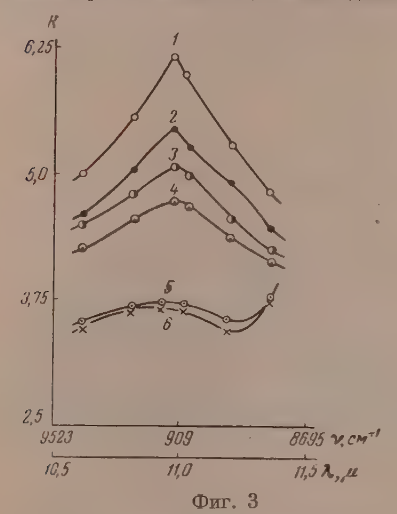
Фиг. 2. Спектры диальдегидцеллюлозы и дикарбоксилцеллюлозы при 7μ: *1* — неокисленная целлюлоза; *2* — диальдегидцеллюлоза (COH — 13,4%); *3* — дикарбоксилцеллюлоза (COOH — 14,7%)

надежен из-за поглощения в этой области карбонильными группами [4]. Поглощение лактонными группами смещено в коротковолновую область по отношению к карбоксилам [5]. Полоса 6,3μ характерна для карбоксилатных групп. Объектом настоящего исследования служили хлопковая целлюлоза и продукты ее окисления: монокарбоксил-

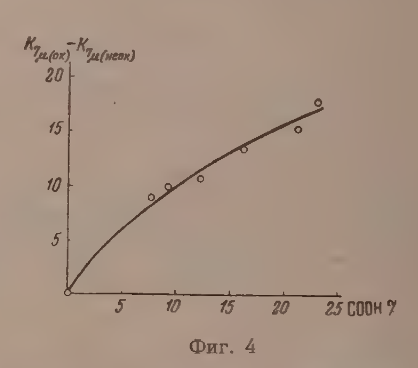
целлюлоза, диальдегидцеллюлоза, дикарбоксицеллюлоза. Спектры снимались при помощи инфракрасного спектрометра ИКС-11 по методу, предложенному нами ранее [6] для волокнистых материалов. Исследования проводились при полосе поглощения 7 и 11μ.

Как известно [7], полоса поглощения при 7μ обязана исключительно деформационному колебанию CH_2-групп. Следовательно, по изменению интенсивности поглощения при этой длине волны можно судить об окислительном превращении у шестого углеродного атома. Монокарбоксилцеллюлоза содержит в основном уроновые карбоксилы [1,8]. Действительно, спектры монокарбоксилцеллюлоз (фиг. 1, кривые *2,3*) показывают значительный расход (убыль) CH_2-групп, причем этот расход увеличивается с ростом карбоксильных групп.

При исследовании диальдегидцеллюлоз и дикарбоксилцеллюлоз по полосе поглощения при 7μ оказалось, что для данных препаратов также наблюдается расход CH_2-групп, причем этот расход больше для дикарбоксилцеллюлозы (фиг. 2, кривая *3*), чем для диальдегидцеллюлозы (фиг. 3, кривая *2*). Это свидетельствует о частичном окислении по C_6 при действии $NaJO_4$ и согласуется с химическими данными [9].



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Спектры поглощения окисленных целлюлоз в области 11μ; *1* — диальдегидцеллюлоза (СОН — 13,4%); *2* — диальдегидцеллюлоза (СОН — 9,2%); *3* — дикарбоксилцеллюлоза (СООН — 6,8%); *4* — дикарбоксилцеллюлоза (СООН — 12,5%); *5* — монокарбоксилцеллюлоза (СООН — 21%); *6* — неокисленная целлюлоза

Фиг. 4. Изменения поглощения в области деформационного колебания CH_2-группы в зависимости от содержания карбоксилов

Спектры диальдегидцеллюлозы не имеют полосы поглощения при 5,8 μ, характерной для группы C=O. Возможной причиной такого эффекта является то, что окисленные целлюлозы могут содержать альдегидные группы в связанном виде, в виде ацетальных или ацилальных групп [10]. Поэтому мы исследовали другую возможность анализа на альдегидные группы. С ростом содержания альдегидов, найденного по йодометрическому методу, интенсивность поглощения при 11 μ соответственно увеличивается, как показывает сравнение спектров образцов, содержащих 13,4 и 9,2% альдегидных групп (фиг. 3, кривые *1, 2*). Небольшая полоса при 11 μ имеется и в неокисленной целлюлозе (фиг. 3, кривая *6*).

Полоса при 11 μ не связана с карбоксильными группами. Это вытекает из рассмотрения фиг. 3. Спектры монокарбоксилцеллюлозы (фиг. 3, кривая *5*) не имеют здесь интенсивной полосы поглощения, а спектры препаратов диальдегидцеллюлозы, частично окисленных хлоритом натрия (кривые *3, 4*), имеют полосы при 11 μ меньшей интенсивности, чем спектры диальдегидцеллюлоз. Следовательно, имеющиеся в исследуемых препаратах альдегидные группы могут определяться в присутствии карбоксильных групп.

Мы исследовали также окисление по C_6 при действии N_2O_4 в элементарном звене макромолекулы целлюлозы в зависимости от общего накопления карбоксилов (фиг. 4). Из фиг. 4 видно, что в начале реакции группы CH_2 расходуются быстрее, чем накапливаются карбоксильные группы по сравнению с последующими стадиями окисления. Эти данные свидетельствуют о накоплении в начале реакции некарбоксильных промежуточных продуктов.

Авторы выражают благодарность проф. Б. И. Степанову за ценные советы и помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. По изменению интенсивности полосы поглощения при 7μ установлено что: а) окисление целлюлозы окислами азота протекает на первой стадии с накоплением одновременно карбоксильных групп и некарбоксильных промежуточных продуктов у C_6; б) окисление целлюлозы периодатом натрия сопровождается частичным окислением у шестого углеродного атома.

2. Полоса поглощения при 11 μ характеризует содержание альдегидных групп в диальдегидцеллюлозе в связанной форме.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 558.
2. И. Н. Ермоленко, Труды Ин-та физики и математики АН БССР, вып. 1, 117, 1956.
3. I. W. Rowen, C. M. Hunt, E. K. Peyler, J. Fext, Res. 17, 504 (1947).
4. F. H. Forziati, I. W. Rowen, E. K. Reyler, J. Res. Nath. Bur. Stand. 40, № 4, 288 (1951)
5. A. I. Ultee, I. Hartel, Anal. Chem. 27, № 4, 557 (1955).
6. Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия техн. наук, № 1, 15 (1956).
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1947, стр. 412.
8. W. O. Kenyon, E. C. Jackèl. J. Am. Chem. Soc. 64, 121 (1942).
9. В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 358.
10. J. W. Rowen, F. J. Forziati, K. E. Keekes, J. Am. Chem. Soc. 73, 4484 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 2

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

С целью изучения состояния микроколичеств радиоэлементов в растворах исследовалась сорбция теллура стеклом в щелочной среде. Применялся радиоактивный изотоп Te^{127}, обладающий периодом полураспада 115 дней и переходящий благодаря внутренней конверсии в свой изомер с периодом полураспада 9,3 *ч* (данные Сиборга). Оба изомера находятся в радиоактивном равновесии и поэтому продолжительность их жизни характеризуется периодом полураспада материнского вещества — 115 дней.

При выполнении настоящей работы было установлено, что падение активности выделившегося на стекле теллура происходит несравненно быстрее, чем падение активности теллура в растворе, отвечающее радиоактивному распаду Te^{127}. Были произведены измерения активности на стекле через определенные интервалы времени и, таким образом, снята кривая распада соответствующая продолжительности жизни изомера Te^{127} с периодом полураспада 9,3 *ч*. Из полученных результатов следует, что в настоящих условиях имеет место избирательная сорбция стеклом изомера Te^{127} с периодом полураспада 9,3 *ч*. Объяснение данного факта следует искать в различных валентных состояниях материнского и дочернего изомеров Te^{127}, вследствие внутренней конверсии.

Настоящие данные говорят в пользу метода сорбции стеклом как надежного метода, позволяющего характеризовать состояние радиоэлементов в растворе В случае получения аналогичных данных для изомеров других радиоэлементов, метод сорбции стеклом может предоставить возможность разделения изомеров.

И. Е. Старик
Н. Г. Ровоеская

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина

Поступило
10. I. 1958

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

ОРГКОМИТЕТ VIII МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Информационное сообщение

Оргкомитет VIII Менделеевского съезда извещает всех химиков Советского Союза, что с 8 по 13 декабря 1958 г. в Москве состоится VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.

Кроме пленарных заседаний, на которых будут сделаны сообщения по основным проблемам современной химии, научные сообщения будут заслушиваться и обсуждаться на следующих секциях: 1) неорганической химии и технологии (включая редкие элементы); 2) органической химии и технологии; 3) аналитической химии; 4) физической химии; 5) коллоидной химии; 6) химии и технологии полимеров; 7) химии природных соединений и биохимии; 8) агрономической химии; 9) химии и химической технологии топлива; 10) химии и технологии пищевых продуктов; 11) химии и технологии силикатов; 12) радиохимии и химии изотопов; 13) теоретической и прикладной электрохимии; 14) химии металлов и сплавов; 15) экономики, планирования и организации химических производств; 16) основных процессов и аппаратов химической технологии; 17) истории химии и химической технологии. Будет проведен симпозиум по высшему химическому образованию.

Участниками съезда являются делегаты, избираемые в отделениях Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева и персонально приглашаемые Оргкомитетом. В работе съезда могут принять участие и другие лица, в том числе молодые специалисты и студенты — по гостевым билетам. Оплата личных расходов иногородних участников съезда должна производиться за счет учреждения или предприятия, в котором работает данное лицо, или за счет Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.

Участник съезда может выступить на заседаниях секции с одним докладом. Доклады на секциях могут быть двоякого рода:

а) доклады, содержащие новые неопубликованные исследования теоретического или экспериментального характера. В отличие от научных сообщений на конференциях и совещаниях по отдельным вопросам эти доклады должны иметь более общее значение для науки и практики. На такое сообщение будет предоставлено не более 15 мин.;

б) краткие сообщения, преимущественно для молодых химиков, освещающие только новые факты, новые наблюдения или теоретические представления; дается времени на такое сообщение не более 5 мин.

Желающие выступить на заседании секции съезда с докладом или кратким сообщением должны известить об этом Оргкомитет и прислать подписанный реферат, а также анкету по установленной форме, не позднее 15 апреля 1958 г.

Реферат должен быть отпечатан только на одной стороне листа, в двух экземплярах, причем текст не должен превышать 3 страниц на машинке, через 2 интервала, включая место для таблиц или рисунков. Желательно избегать текста, требующего изготовления сложных клише.

Реферат доклада должен получить рекомендацию учебного или научного учреждения, производственного предприятия или Отделения ВХО им. Д. И. Менделеева. Представление в Оргкомитет должно быть прислано за подписью руководителя учреждения или предприятия. Рефераты докладов и сообщений, принятые Оргкомитетом, будут напечатаны к съезду.

Переписку по съезду направлять по адресу: Москва В-71, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук Академии наук СССР, главному ученому секретарю Оргкомитета Менделеевского съезда, профессору В. В. Козлову.

Оргкомитет VIII Менделеевского съезда



Цена 10 р. 50 к.